



Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Dpto. Química Física Aplicada

Tesis Doctoral

Estudio Teórico y por Espectroscopía de
Resonancia Paramagnética Electrónica de
la Cinética de Polimerización
Radical de Metacrilatos

Laura Hermosilla Mínguez
Madrid 2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
Facultad de Ciencias
Departamento de Química Física Aplicada



Estudio Teórico y por Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica de la Cinética de Polimerización Radical de Metacrilatos

Memoria presentada por

LAURA HERMOSILLA MÍNGUEZ

para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas

Madrid 2008



Paloma Calle Díez, Profesora Titular del Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

y

Carlos Sieiro del Nido, Catedrático del Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

CERTIFICAMOS:

Que la presente Memoria titulada *“Estudio Teórico y por Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica de la Cinética de Polimerización Radical de Metacrilatos”*, presentada por Laura Hermosilla Mínguez para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada bajo nuestra dirección científica en el Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid, y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Madrid, 6 de Octubre de 2008

Fdo: Paloma Calle Díez

Fdo. Carlos Sieiro del Nido

*A mis Padres,
que me han dado
tantas veces la Vida*

Agradecimientos

Gracias a todas las personas que de manera directa o indirecta habéis hecho posible este trabajo. Gracias por toda vuestra ayuda y por la infinita paciencia para resolver mis dudas.

Muchísimas gracias a todos los que me habéis mostrado siempre vuestro apoyo en la parte profesional y, especialmente, en la personal. Sé que podría haberlo hecho mejor, tal vez más rápido o más bonito, pero también sé que no podría haber sido en mejor compañía.

Espero ser capaz de agradeceréoslo como merecéis.

Índice de Contenidos

Índice de Contenidos

Glosario	1
1. Introducción general y objetivos	5
2. Cálculo teórico de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico	15
2.1. Introducción	17
2.1.1. <i>Fundamento teórico de la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica</i>	17
2.1.2. <i>Asignación de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico experimentales: antecedentes, situación y problemática actuales</i>	20
2.2. Cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico mediante Teoría del Funcional de la Densidad	23
2.2.1. <i>Introducción</i>	23
2.2.2. <i>Elementos de la primera y segunda filas de la Tabla Periódica</i>	25
2.2.3. <i>Elementos de la tercera fila de la Tabla Periódica</i>	45
2.3. Conclusiones	57
2.4. Bibliografía	59
3. Estructura y dinámica del radical metacrílico en propagación	67
3.1. Introducción	69
3.1.1. <i>Mecanismo de la polimerización radical de metacrilatos</i>	69
3.1.2. <i>Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de radicales metacrílicos en propagación</i>	70
3.2. Dinámica conformacional del radical en propagación: efecto de la conversión	73
3.2.1. <i>Análisis conformacional</i>	73
3.2.2. <i>Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico</i>	76
3.2.3. <i>Evolución de la forma del espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica con la conversión</i>	77
3.3. Dinámica conformacional del radical en propagación: efecto de la temperatura	81
3.3.1. <i>Estudio computacional integrado</i>	81
3.3.2. <i>Ecuación Estocástica de Liouville</i>	83

3.3.3. Evolución de la forma del espectro de Resonancia	
Paramagnética Electrónica con la temperatura	92
3.4. Conclusiones	94
3.5. Bibliografía	95
4. Cinética de la polimerización radical de metacrilatos en medios iónicos	97
4.1. Introducción	99
4.1.1. Cinética de la polimerización radical de metacrilatos en	
estado estacionario	99
4.1.2. Polimerización radical en medios iónicos	102
4.2. Estudio de la cinética de polimerización mediante Espectroscopía	
de Resonancia Paramagnética Electrónica	104
4.3. Naturaleza de la interacción monómero-sal	111
4.3.1. Superficie de energía potencial del sistema monómero- Li^+	111
4.3.2. Estudio de la interacción monómero-sal mediante	
espectroscopía de Infrarrojos	114
4.4. Conclusiones	119
4.5. Bibliografía	120
5. Cinética de la postpolimerización radical de metacrilatos	123
5.1. Introducción	125
5.2. Coeficiente de velocidad de propagación	126
5.3. Coeficiente de velocidad de terminación y concentración de radicales	128
5.4. Distribuciones de peso molecular	142
5.5. Reacciones de transferencia	148
5.6. Conclusiones	154
5.7. Bibliografía	155
6a. Resumen y conclusiones	157
6b. Summary and conclusions	165
Anexos	171
Anexo I: Teoría del Funcional de la Densidad y conjuntos de funciones de base	173
Anexo II: Tablas suplementarias	179
Anexo III: Detalles experimentales	183
Anexo IV: Publicaciones	191

Glosario

Glosario

SÍMBOLOS

a_{iso}	Constante de acoplamiento hiperfino isotrópico
B	Campo magnético
B_0	Intensidad de campo magnético
C	Constante de transferencia global
C_I	Constante de transferencia al iniciador
C_M	Constante de transferencia al monómero
D_{II}	Coeficiente de difusión interna
D_{ij}	Suma de los coeficientes de difusión de las especies i y j
D	Tensor de difusión
\mathcal{D}	Tensor dipolar
d_{II}	Coeficiente de difusión interna reducido
DP	Grado de polimerización
$DP_{n, inicial}$	Grado de polimerización promediado en número de las cadenas que permanecen vivas al inicio del periodo de oscuridad
$DP_{n, f}$	Grado de polimerización promediado en número del polímero formado en la etapa de fotopolimerización
$DP_{n, osc}$	Grado de polimerización promediado en número del polímero formado en la etapa de postpolimerización en oscuridad
$DP_{n, t}$	Grado de polimerización promediado en número del polímero formado en la etapa de polimerización iniciada térmicamente
E	Energía
f	Factor de eficacia del iniciador
g	Factor g del radical
g_e	Factor g de Landé del electrón libre
g_N	Factor g nuclear
\mathcal{H}	Hamiltoniano de espín
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Dirac o constante de Planck reducida ($\hbar = h/2\pi$)
I	Momento angular de espín del núcleo
I	Número cuántico de espín nuclear
$[I]$	Concentración de iniciador
$[I]_0$	Concentración inicial de iniciador
$[I]_{0, osc}$	Concentración de iniciador inicial en el periodo de oscuridad
J	Densidad espectral
k	Vector unitario en dirección z
k_B	Constante de Boltzmann
k_D	Constante de velocidad de difusión
k_d	Constante de velocidad de descomposición del iniciador
k_i	Constante de velocidad de iniciación
k_p	Constante de velocidad de propagación
k_t	Constante de velocidad de terminación
$k_{tr, I}$	Constante de velocidad de transferencia al iniciador
$k_{tr, M}$	Constante de velocidad de transferencia al monómero
L_i	Longitud de cadena del polímero formado en i pulsos

\mathcal{L}	Operador de Liouville
M	Peso molecular
M_n	Peso molecular promediado en número
$M_{n,f}$	Peso molecular promediado en número del polímero sintetizado en la fotopolimerización
$M_{n,t}$	Peso molecular promediado en número del polímero sintetizado en la polimerización iniciada térmicamente
$M_{n,osc}$	Peso molecular promediado en número del polímero sintetizado en la postpolimerización en oscuridad
$[M]$	Concentración de monómero
$[M]_0$	Concentración inicial de monómero
$[M]_{0,f}$	Concentración de monómero al inicio de la fotopolimerización
$[M]_{0,osc}$	Concentración de monómero al inicio del periodo de oscuridad
$[M]_f$	Concentración de monómero en la fotopolimerización
$[M]_{osc}$	Concentración de monómero en el periodo de oscuridad
N_i	Fracción en número de cadenas de polímero de longitud i
P	Densidad de probabilidad
$P_{eq}(\Omega)$	Distribución de Boltmann en el espacio Ω
$[P]_{tr}$	Concentración de cadenas de polímero generadas por reacciones de transferencia
Q	Conjunto de coordenadas estocástica y de espín
R_0	Radio de la esfera
$[R]$	Concentración de radicales
$[R]_{0,osc}$	Concentración de radicales al inicio del periodo de oscuridad
$[R]_f$	Concentración de radicales en la fotopolimerización
$[R]_{osc}$	Concentración de radicales en el periodo de oscuridad
$[R]_t$	Concentración de radicales en la polimerización iniciada térmicamente
$[R]_{osc}$	Concentración de radicales de longitud de cadena i en el periodo de oscuridad
\mathbf{r}	Radio vector desde μ_e hasta μ_N
r_{ij}	Distancia a la cual los dos radicales i y j reaccionan instantáneamente
\mathbf{S}	Momento angular de espín del electrón
T	Temperatura
\mathcal{T}	Tensor hiperfino
t	Tiempo
t_0	Tiempo entre dos pulsos consecutivos
t_f	Tiempo de fotopolimerización
t_{osc}	Tiempo de postpolimerización en la oscuridad
V	Potencial de torsión interna
V_i	Velocidad de iniciación
V_t	Velocidad de terminación
$ v\rangle\rangle$	Vector de partida
X_i	Población de Boltzmann relativa de la especie i
x_f	Conversión de monómero alcanzada en la fotopolimerización
x_{osc}	Conversión de monómero alcanzada en el periodo de oscuridad
α	Fracción de cadenas en propagación que experimentan terminación por combinación
β_e	Magnetón de Bohr del electrón
β_N	Magnetón de Bohr nuclear
Γ	Operador de Liouville estocástico
δ	Diferencia entre el ángulo diedro que define la rotación interna en torno al enlace $C_\alpha-C_\beta$ de un radical metacrílico en propagación y el correspondiente a la conformación de mínima energía
λ	Longitud de onda

μ_0	Permeabilidad del vacío
μ_e	Momento magnético del electrón
μ_N	Momento magnético del núcleo
θ	Ángulo diedro que forma el enlace $C_\beta-H_\beta$ del radical metacrílico en propagación con el orbital semi-ocupado $2p$ del átomo de carbono en posición α , ambos proyectados en un plano perpendicular al enlace $C_\alpha-C_\beta$
θ'	Ángulo diedro que forma el enlace $C_\beta-H_{\beta'}$ del radical metacrílico en propagación con el orbital semi-ocupado $2p$ del átomo de carbono en posición α , ambos proyectados en un plano perpendicular al enlace $C_\alpha-C_{\beta'}$
ρ	Densidad electrónica
$\rho(N)$	Densidad de espín en el núcleo N
σ	Coordenada de espín
τ	Tiempo de vida media promedio del radical
ω	Frecuencia de barrido
ω_0	Frecuencia de resonancia
ω_{RW}	Frecuencia de salto de la trayectoria aleatoria o <i>random walk</i>
Ω	Ángulo diedro que define la rotación interna en torno al enlace $C_\alpha-C_\beta$ de los radicales metacrílicos en propagación
η	Viscosidad
ξ	Tensor de rozamiento de los átomos
ξ	Rozamiento traslacional de la esfera
Ξ	Tensor de rozamiento de la molécula

ACRÓNIMOS

AIBN	2,2'-azo- <i>bis</i> -isobutironitrilo
ATR	Reflectancia total atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
BMA	Metacrilato de butilo
CC	Método <i>Coupled Cluster</i>
CI	Método de Interacción de Configuraciones (<i>Configuration Interaction</i>)
CLD	Distribución de longitud de cadena (<i>Chain-Length Distribution</i>)
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
DMA	Metacrilato de dodecilo
DMPA	2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona
EMA	Metacrilato de etilo
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
E-SpiReS	<i>Electron Spin Resonance Simulation</i>
FCI	Método de Interacción de Configuraciones completa (<i>Full Configuration Interaction</i>)
FRP	Polimerización por radicales libres (<i>Free Radical Polymerization</i>)
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier
HF	<i>Hartree-Fock</i>
ICA	Estudio computacional integrado (<i>Integrated Computational Approach</i>)
INDO	Método <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>
IR	Infrarrojos
MAD	Desviación absoluta media (<i>Mean Absolute Deviation</i>)
MMA	Metacrilato de metilo
MMMP	2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolinopropiofenona
MPn	Método Møller-Plesset de orden n
MWD	Distribución de peso molecular (<i>Molecular Weight Distribution</i>)

PLP	Polimerización por láser pulsado (<i>Pulsed Laser Polymerization</i>)
PBMA	Poli(metacrilato de butilo)
PDMA	Poli(metacrilato de dodecilo)
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
PPP	Método de Pariser-Parr-Pople
PS	Poliestireno
PTRIS	Poli(metacrilato de 3-[tris(trimetilsililoxi)silil]propilo)
RS	Sector Rotatorio (<i>Rotating Sector</i>)
SEC	Cromatografía de Exclusión de Tamaños (<i>Size Exclusion Chromatography</i>)
SLE	Ecuación Estocástica de Liouville (<i>Stochastic Liouville Equation</i>)
TEMPOL	4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo
TfLi	Trifluorometanosulfonato de litio o triflato de litio
THF	Tetrahidrofurano
TRIS	Metacrilato de 3-[tris(trimetilsililoxi)silil]propilo
UV	Ultravioleta

Introducción General y Objetivos

1. Introducción General y Objetivos

La Resonancia Paramagnética Electrónica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) es una técnica espectroscópica que presenta como una de sus principales ventajas su total especificidad para la detección de especies paramagnéticas.^[1] Uno de los campos de aplicación más importantes es la detección y análisis de radicales orgánicos, intermedios de reacción de numerosos procesos químicos.^[2,3] La capacidad de observar estas especies de forma directa, sin interferir en la reacción, así como su elevada sensibilidad, hacen de la espectroscopía de EPR una herramienta de enorme interés en el estudio de mecanismos de reacción. La principal ventaja de la utilización de EPR en el estudio de radicales libres es la posibilidad de obtener en un único experimento una potente información cualitativa de la estructura química y conformacional del radical, así como valores cuantitativos, concentraciones de radicales en el medio de reacción, lo que puede conducir a la determinación de constantes de velocidad.

Uno de los campos de investigación donde la espectroscopía de EPR ha permitido aportar importante información mecanística es el estudio de las reacciones de polimerización por vía radical.^[4-6] Aunque el gran desarrollo de los polímeros se produjo en el siglo XX, hoy en día siguen jugando un papel fundamental como materiales estructurales, funcionales y de aplicaciones muy diversas, dando respuesta a muchas de las necesidades que la sociedad moderna exige.^[7-13] La principal ventaja está en la facilidad que ofrecen para el diseño de nuevos materiales con propiedades muy variadas y, por tanto, con múltiples aplicaciones, lo cual ha propiciado el enorme aumento en su uso frente al de otros materiales, ocasionando así un continuo crecimiento en su producción. Últimamente han adquirido gran interés los polímeros que contienen en su estructura determinados grupos funcionales que los hacen especialmente útiles en aplicaciones específicas. Por ejemplo, la polimerización de monómeros metacrílicos es una fuente prácticamente inagotable de materiales poliméricos cuyas propiedades están condicionadas por la naturaleza química del grupo unido al éster, como es el caso del metacrilato de 3-[tris(trimetilsililoxi)silil]propilo (TRIS), un monómero de gran utilidad en Oftalmología ya que sirve como material base para la preparación de lentes de contacto por su elevada permeabilidad al oxígeno.^[14,15] Además del lógico interés por el desarrollo de nuevos materiales, los polímeros convencionales continúan siendo objeto de investigaciones muy concretas dirigidas a la mejora de sus propiedades, así como a

modificaciones que permitan la ampliación de su campo de aplicaciones.

Entre los procedimientos para la síntesis de polímeros, uno de los más importantes es el de polimerización por radicales libres,^[16-18] que se basa en la apertura del doble enlace de un monómero insaturado mediante la acción de un radical primario y la posterior reacción en cadena con sucesivas incorporaciones de moléculas de monómero al radical activo, dando lugar finalmente al polímero. Casi la mitad de los polímeros sintetizados en el mundo se producen por vía radical ya que muchos de los monómeros de tipo vinílico y acrílico habituales polimerizan de esta manera. Las razones fundamentales de este éxito residen en la posibilidad de realizarlas a temperaturas bajas y en los menores requerimientos de pureza que son necesarios para que la reacción se desarrolle eficientemente, comparadas por ejemplo con las polimerizaciones iónicas.

Las propiedades finales de los polímeros dependen de las condiciones bajo las que han sido sintetizados, por lo que el conocimiento de la cinética de polimerización y de los principales factores que condicionan este tipo de reacciones es fundamental, tanto desde un punto de vista básico como aplicado, y así lo refleja el gran número de investigaciones realizadas en los últimos años sobre esta temática. En especial, la determinación precisa de las constantes absolutas de velocidad de propagación y de terminación proporciona una gran información sobre la cinética de polimerización de un determinado monómero,^[19-26] si bien requiere la utilización de técnicas de polimerización y métodos de medida muy específicos. Durante décadas, el método del Sector Rotatorio (*Rotating Sector*, RS)^[27-34] fue considerado como el más preciso para la determinación de las constantes de velocidad en polimerización radical. En las últimas décadas se han desarrollado otras técnicas alternativas para el estudio cinético de la polimerización por radicales libres. La Polimerización por Láser Pulsado junto con la Cromatografía de Exclusión de Tamaños (*Pulsed Laser Polymerization – Size Exclusion Chromatography*, PLP-SEC)^[35-41] es un método muy adecuado para la determinación de los valores absolutos de las constantes cinéticas en la polimerización por vía radical. Sin embargo, presenta algunas limitaciones e inconvenientes, entre las que cabe destacar la dependencia de los valores obtenidos de las constantes de propagación con el calibrado.^[42,43] Además, las técnicas de RS y PLP-SEC sólo permiten determinar constantes de velocidad en condiciones de muy baja conversión, es decir, en los primeros estadios de la polimerización. La espectroscopía de EPR ha demostrado ser una técnica competitiva en el estudio de la cinética de polimerización por radicales libres.^[4,5,19,44-49] Presenta como principales ventajas frente a las otras dos, por una parte la

posibilidad de obtener una importante información estructural y dinámica del radical en propagación, relacionada directamente con su reactividad, y por otro lado la posibilidad de monitorizar la reacción desde los comienzos hasta la conversión total del monómero en polímero.^[4,14,50] Esto es de gran importancia ya que en muchos casos se han observado importantes cambios durante el transcurso de la reacción, cambios que tienen que ver tanto con la estructura y dinámica del radical en propagación como con los valores cuantitativos que afectan a las constantes de velocidad, es decir, la concentración de radicales en propagación. La principal limitación de la espectroscopía de EPR en el estudio de reacciones de polimerización es la restricción impuesta por la sensibilidad de la técnica, que supone un límite en la concentración de radicales en torno a $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Uno de los objetivos principales de esta Tesis es el estudio de la dinámica conformacional del radical en propagación responsable de la polimerización de metacrilatos. Como ya se ha indicado, la espectroscopía de EPR tiene un enorme potencial a la hora de estudiar la estructura de dicho radical, ya que permite obtener no sólo la geometría sino también parámetros conformacionales que, en general, no son estáticos y dependen fuertemente de las condiciones instantáneas de la reacción. El carácter local de las interacciones magnéticas responsables del espectro de EPR hace que éste sea tremendamente sensible a los cambios en la estructura geométrica y electrónica. Además, su escala de tiempo de respuesta permite que los experimentos de EPR también puedan ser, en ciertas situaciones, muy sensibles a los detalles de la dinámica rotacional e interna. En consecuencia, a partir de un análisis riguroso de los espectros de EPR es posible extraer información detallada de propiedades estructurales y procesos dinámicos del sistema en estudio. El progreso de la reacción de polimerización produce importantes modificaciones en las condiciones del medio, especialmente un gran aumento de la viscosidad, que afecta a los movimientos conformacionales del radical. Esto se traduce en cambios importantes en el espectro que de ser correctamente interpretados permitirán sacar importantes conclusiones acerca de su movilidad. Los espectros de EPR registrados en la polimerización radical de monómeros metacrílicos a distintas temperaturas y distintos tiempos de reacción muestran claramente cambios que pueden ser atribuidos a efectos de la dinámica interna.^[4,15,44,51,52] La intensidad, forma y número de las líneas que los constituyen se ven altamente influenciados por las condiciones de reacción, especialmente por la viscosidad y por la temperatura. Para entender esta evidencia experimental, que ha sido motivo de amplia discusión en las últimas décadas,^[15,45,48,52-59] es necesario aplicar una teoría capaz

de describir los radicales en el régimen de movimiento en que se encuentren en cada caso y analizar los espectros teniendo en cuenta cómo afecta la dinámica a los mismos. En el régimen de movimiento rápido, es decir, cuando los movimientos internos son más rápidos que el tiempo de respuesta de la técnica de EPR, las líneas del espectro tienen una forma simple y sus posiciones e intensidades relativas pueden ser predichas a partir de un análisis de primer orden utilizando la Teoría de Perturbaciones.^[1,60-62] Por el contrario, cuando los movimientos internos tienen lugar en una escala de tiempo comparable a la de detección del espectrómetro, las líneas espectrales toman una forma compleja que depende de la dinámica a nivel microscópico. La interpretación de los espectros en estas últimas circunstancias requiere recurrir a teorías más sofisticadas, como es la Ecuación Estocástica de Liouville (*Stochastic Liouville Equation*, SLE),^[63-66] que se basa en predecir la forma de línea mediante una aproximación estocástica, a partir de la modelización explícita del movimiento del radical.

En esta Tesis también se planteó como objetivo la profundización en ciertos aspectos cinéticos de la reacción de polimerización radical de monómeros metacrílicos. En los últimos años ha adquirido gran interés el estudio de la polimerización radical en presencia de medios iónicos, que genera polímeros conductores con pesos moleculares mucho mayores que los correspondientes a polimerización radical convencional.^[67-80] Los resultados encontrados revelan una clara influencia de las especies iónicas sobre la polimerización radical de monómeros vinílicos, poniendo de manifiesto la necesidad de obtener un conocimiento más profundo sobre el mecanismo y cinética de polimerización de estas reacciones. En nuestro grupo de investigación se había estudiado la polimerización radical del monómero metacrílico TRIS (metacrilato de 3-[tris(trimetilsililo)propilo] mediante espectroscopía de EPR, determinando los valores de las constantes de velocidad de propagación y terminación a distintas temperaturas.^[15] La fiabilidad de estos valores, contrastados con los obtenidos mediante PLP-SEC,^[43] nos condujo a hacer extenso este estudio de EPR a la polimerización del TRIS en medios iónicos, con el fin de poder aportar conclusiones que conduzcan a un mejor conocimiento mecanístico de estas reacciones.

Otro de los aspectos de la polimerización radical que está siendo motivo de numerosos estudios es el denominado proceso de postpolimerización,^[81-87] es decir, el conjunto de fenómenos que tienen lugar en el seno de una reacción de polimerización cuando cesa la iniciación. El estudio de la evolución de los radicales en estas nuevas condiciones permite conocer de forma más precisa los procesos de terminación, no sólo

aquéllos gobernados por las reacciones de terminación radical-radical, sino también por procesos de transferencia tanto al monómero como al iniciador. Con el fin de obtener esta información, muy útil para ampliar el conocimiento de la cinética de polimerización de metacrilatos, se planteó como otro objetivo principal la investigación sobre la postpolimerización de distintos monómeros metacrílicos, centrando la atención en la determinación de los parámetros cinéticos en este periodo y las características más destacables de los materiales sintetizados en estas condiciones.

Cualquier estudio espectroscópico de EPR requiere una asignación fiable de las constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico experimentales a los distintos núcleos magnéticos del radical. Esta asignación no resulta en muchas ocasiones inequívoca y se requiere un esquema computacional capaz de predecir los valores de las constantes de forma fiable. Por este motivo, se planteó como otro de los objetivos de esta Tesis el establecimiento de una metodología computacional adecuada para el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico. Para ello, se calcularon las constantes teóricas de un elevado número de radicales cuyos valores experimentales habían sido bien establecidos, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT).^[88-92] Se utilizaron combinaciones de varios funcionales y conjuntos de base y, del análisis estadístico de los resultados, se obtuvo el esquema de cálculo que proporciona resultados con la mayor fiabilidad.

La investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral, descrita en la presente Memoria, pretende profundizar en aspectos importantes de la cinética de polimerización de metacrilatos por vía radical, aportando resultados que permitan ampliar el conocimiento de la misma en particular, y de la Química Física de Macromoléculas en general.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Weil, J. A.; Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons Inc.: Hoboken (New Jersey), 2007.
- [2] Walling, C. *Free Radicals in Solution*, Wiley: New York, 1957.
- [3] Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 2003.
- [4] Kamachi, M. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 82, 207.
- [5] Kamachi, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 269.
- [6] Shulamith, S. *Advanced ESR Methods in Polymer Research*. Wiley: New Jersey, 2006.
- [7] Tanabe, Y. *Macromolecular science and engineering new aspects*. Springer-Verlag: Berlin, 1999.
- [8] Rudin, A. *The elements of polymer and science and engineering: an introductory text and reference for engineers and chemists*. Academic Press: San Diego, 1999.

- [9] Takemoto, K. *Functional monomers and polymers*. Marcel Dekker: New York, 1997.
- [10] Richardson, T. H. *Functional organic and polymeric materials molecular functionality-macroscopic reality*. John Wiley & Sons: Chichester, 2000.
- [11] Laine, R. *Inorganic and organometallic polymers with special properties*. Kluwer: Boston, 1992.
- [12] Strobl, G. R. *The physics of polymers concepts for understanding their structures and behavior*. Springer: New York, 1997.
- [13] Reinhoudt, D. N. *Supramolecular materials and technologies*. John Wiley & Sons: Chichester, 1999.
- [14] García, N. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos, 2001.
- [15] García, N.; Guzmán, J.; Riande, E.; Calle, P.; Sieiro, C. *Polymer* **2001**, 42, 6425.
- [16] Odian, G. *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons: New York, 2004.
- [17] Braun, D. *Polymer synthesis theory and practice: fundamentals, methods, experiments*. Springer: Berlin, 2005.
- [18] Tadmor, Z. *Principles of polymer processing*. John Wiley: Hoboken (New Jersey), 2006.
- [19] Buback, M.; Kowollik, K.; Kamachi, M.; Kajiwar, A. *Macromolecules* **1998**, 21, 7208.
- [20] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Crulke, E. A. *Polymer Handbook*, 4th ed. Wiley: New York, 1999.
- [21] Ng, S. C.; Chee, K. K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 409.
- [22] Ranby, B.; Rabek, J. F. *ESR Spectroscopy in Polymer Research*. Springer Verlag: Berlin, 1977.
- [23] Tonge, M. P.; Kajiwar, M.; Gilbert, R. G. *Polymer* **1998**, 39, 2305.
- [24] Noda, T.; Morishima, Y.; Kamachi, M.; Kajiwar, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 9078.
- [25] Kamachi M. *Controlled Radical Polymerization*. ACS Symposium Series 685; American Chemical Society: Washington, D. C., 1998.
- [26] Kajiwar, A.; Matyjaszewski, K.; Kamachi, M. *Controlled Radical Polymerization*. ACS Symposium Series 768; American Chemical Society: Washington, D. C., 2000.
- [27] Bamford, C. H.; Barb, W. G.; Jenkins, A. D.; Onyon, P. F. *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*. Butterworth: London, 1958.
- [28] Bovey, F. A.; Winslow, F. H. *Macromolecules, An Introduction to Polymer Science*. Academic Press: New York, 1979.
- [29] Matheson, M. S.; Auer, E. E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 497.
- [30] Matheson, M. S.; Auer, E. E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2610.
- [31] Matheson, M. S.; Auer, E. E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1700.
- [32] Fukuda, T.; Ma, Y. D.; Inagaki, H. *Macromolecules* **1985**, 18, 17.
- [33] Olaj, O. F.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromolecules* **1999**, 32, 8800.
- [34] Olaj, O. F.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 561.
- [35] Van Herk, A. M. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, C37 (4), 633.
- [36] Olaj, O. F.; Bitai, I.; Gleixner, G. *Makromol. Chem.* **1985**, 186, 2569.
- [37] Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1689.
- [38] Olaj, O. F.; Bitai, I. *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, 155, 177.
- [39] Davis, T. P.; O'Driscoll, K. F.; Piton, M. C.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1989**, 22, 2785.
- [40] Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F. D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3267.
- [41] Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Schweer, J.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1545.
- [42] Benoit, H.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Decker, D.; Zilliox, J. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 63, 1507.
- [43] Muratore, L. M.; Coote, M. L.; Davis, T. P. *Polymer* **2000**, 41, 1441.
- [44] Yamada, B.; Westmoreland, D. G.; Kobatake, S.; Konosu, O. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 565.
- [45] Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R. *Macromolecules* **1990**, 23, 1144.
- [46] Shen, J.; Tian, Y.; Wang, G.; Yang, M. *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2669.
- [47] Carsell, T. G. Hill, D. J. T.; Hunter, D. S.; Pomery, P. J.; O'Donnell, J. H.; Winzor, C. L. *Eur. Polym. J.* **1990**, 56, 541.
- [48] Shen, J.; Wang, G.; Yang, M.; Zheng, Y. *Polymer International* **1992**, 28, 75.
- [49] Matsumoto, A.; Mizuta, K.; Otsu, T. *Macromolecules* **1993**, 26, 1659.
- [50] Delgado, J. J. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos, 2002.
- [51] McCaffrey, V. P.; Harbron, E. J.; Forbes, M. D. E. *Macromolecules* **2005**, 38, 3342.
- [52] Shen, J.; Tian, Y.; Zeng, Y.; Qiu, Z. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, 8, 615.
- [53] Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1186.

- [54] Kamachi, M.; Kuwae, Y.; Nozakura, S. *Polymer Journal* **1981**, 13, 919.
- [55] Tonge, M. P.; Pace, R. J.; Gilbert, R. G. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3159.
- [56] Karatekin, E.; O'Shaughnessy, B.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1998**, 31, 7992.
- [57] Matsumoto, A.; Giese, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 3758.
- [58] Hesse, C.; Roncin, J. *J. Mol. Phys.* **1970**, 19, 803.
- [59] Griller, D.; Ingold, K. U.; Krusic, P. J.; Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6750.
- [60] Orton, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance*. Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1968.
- [61] Atherton, N. M. *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood: New York, 1993.
- [62] Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*. Academic Press: New York, 1978.
- [63] Schneider, D. J.; Freed, J. H. *Adv. Chem. Phys.* **1989**, 73, 387.
- [64] Polimeno, A.; Freed, J. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10995.
- [65] Meirovitch, E.; Igner, D.; Igner, E.; Moro, G.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3915.
- [66] Barone, V.; Polimeno, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4609.
- [67] Noda, A.; Watanabe, M. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 1265.
- [68] Zhang, H.; Bu, L.; Li, M.; Hong, K.; Visser, A. E.; Rogers, R. D.; Mays, J. W. *ACS Symposium Series* **2002**, 818, 114.
- [69] Carmichael, A. J.; Haddleton, D. M. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [70] Kubisa, P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 4675.
- [71] Zhang, H.; Hong, K.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2002**, 35, 5738.
- [72] Hong, K.; Zhang, H.; Mays, J. W.; Visser, A. E.; Brazel, C. S.; Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 13, 1368.
- [73] Carmichael, A. C.; Haddleton, D. M.; Bon, S. A. F.; Seddon, K. R. *Chem. Commun.* **2000**, 22, 1237.
- [74] Vygodskii, Y. S.; Mel'nik, O. A.; Lozinskaya, E. I.; Shaplov, A. S. *Polym. Sci. Part A* **2004**, 46, 347.
- [75] Harrison, S.; Mackenzie S. R.; Haddleton, D. M. *Chem. Commun.* **2002**, 2850.
- [76] Harrison, S.; Mackenzie S. R.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* **2003**, 36, 5072.
- [77] Shin, J. H.; Henderson, W. A.; Passerini, S. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 1016.
- [78] Lewandowski, A.; Swiderska, A. *Solid State Ionics* **2004**, 169, 21.
- [79] Shin, J. H.; Henderson, W. A.; Passerini, S. *Electrochem. Solid State Lett. A* **2005**, 8, 125.
- [80] Perrier, S.; Davis, T. P.; Carmichael, A. J.; Haddleton, D. M. *European Polymer Journal* **2003**, 39, 417.
- [81] Seno, M.; Kiso, Y.; Tanaka, H.; Sato, T. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 1075.
- [82] Medvedevskikh, Y. G.; Kitsya, A. P.; Bazylyak, L. I.; Bratus, A. M.; Turovskii, A. A.; Zaikov, G. E. *Kinetics and Catalysis* **2004**, 45 (4), 497.
- [83] Medvedevskikh, Y. G.; Kytsya, A. R.; Bazylyak, L. I.; Bratus, A. M.; Turovski, A. A.; Zaikov, G. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91 (4), 2376.
- [84] Lecamp, L.; Youssef, B.; Bunel, C.; Lebaudy, P. *Polymer* **1999**, 40 (23), 6313.
- [85] Bosch, P.; Serrano, J.; Mateo, J. L.; Calle, P.; Sieiro, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36 (15), 2775.
- [86] Nikitin, A. N. *Macromol. Theory Simul.* **1996**, 5 (5), 957.
- [87] Sato, T.; Oka, M.; Tanaka, H.; Ota, T. *Eur. Polym. J.* **1988**, 24 (2), 129.
- [88] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, 1989.
- [89] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [90] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [91] Seminario, J. M.; Politzer, P. *Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry*. Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [92] Koch, W.; Holthausen, M. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH: Germany, 2001.

2

Cálculo Teórico de Constantes de Acoplamiento Hiperfino Isotrópico

2. Cálculo Teórico de Constantes de Acoplamiento Hiperfino Isotrópico

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. Fundamento Teórico de la Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica

La espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) analiza el comportamiento de sustancias paramagnéticas sometidas a un campo magnético externo y a las que se les hace incidir una radiación electromagnética de frecuencia adecuada. La interacción que se producen entre el campo magnético de la radiación y los momentos magnéticos de las especies químicas en presencia del campo magnético externo da lugar a transiciones entre los diferentes niveles magnéticos de los electrones. Se trata de una técnica espectroscópica muy selectiva, ampliamente utilizada para el estudio de compuestos paramagnéticos (radicales orgánicos, iones de metales de transición, compuestos organometálicos, defectos en sólidos, estados tripletes, birradicales, etc.).^[1-10]

Las interacciones que se producen en un átomo o molécula sometidos a un campo magnético externo \mathbf{B} son la interacción Zeeman y la interacción hiperfina. Esta última engloba la interacción de contacto de Fermi (isotrópica) y la interacción dipolar (anisotrópica).

La interacción Zeeman se produce entre los momentos magnéticos del electrón y del núcleo, μ_e y μ_N , respectivamente, y el campo magnético externo, $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{k}$, donde B_0 es la intensidad de campo magnético externo y \mathbf{k} es el vector unitario en dirección z (suponemos que el campo magnético está orientado en dirección z). Esta interacción se puede escribir como el producto escalar de dichos momentos magnéticos y el campo aplicado:

$$\mathcal{H}_Z = -\mu_e \mathbf{B} - \mu_N \mathbf{B} = g_e \beta_e \hbar^{-1} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} - g_N \beta_N \hbar^{-1} \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (2.1)$$

donde g_e es el factor g de Landé del electrón libre, g_N el factor g nuclear, β_e el magnetón de Bohr del electrón, β_N el magnetón de Bohr nuclear, \hbar es la constante de Dirac o constante de Planck reducida ($\hbar = h/2\pi$), y \mathbf{S} e \mathbf{I} son los momentos angulares de espín del electrón y del núcleo, respectivamente.

La interacción de contacto de Fermi representa la energía de interacción del momento magnético nuclear con el campo magnético creado en el núcleo por las corrientes eléctricas asociadas al espín del electrón. El Hamiltoniano de contacto de Fermi viene dado por:

$$\mathcal{H}_{CF} = a_{iso} \hbar^{-2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (2.2)$$

donde a_{iso} es la constante de acoplamiento hiperfino isotrópico, que es proporcional a la densidad de espín en el núcleo, $\rho(N)$. Fermi demostró que se puede expresar como:

$$a_{iso} = \frac{\mu_0}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \langle S_z \rangle^{-1} \rho(N) \quad (2.3)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío y $\langle S_z \rangle$ es el valor medio de la componente z del momento angular de espín del electrón en el correspondiente estado electrónico (1/2, 1, 3/2, etc., para estados doblete, triplete, cuarteto, etc., respectivamente).

La interacción dipolar es equivalente a la interacción clásica entre dos magnetos. El Hamiltoniano de interacción entre dos momentos magnéticos, μ_e y μ_N , en presencia de un campo magnético externo que los orienta en dirección z (Figura 2.1), viene dado por:

$$\mathcal{H}_D = \frac{\mu_e \mu_N}{r^3} - \frac{(\mu_e \mathbf{r})(\mu_N \mathbf{r})}{r^5} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g_e \beta_e g_N \beta_N \hbar^{-2} \left[\frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (2.4)$$

donde \mathbf{r} es el radio vector desde μ_e hasta μ_N y r es su módulo.

No se puede considerar al electrón como una carga puntual sino como una distribución electrónica, por lo que esta expresión debe ser promediada sobre la probabilidad de distribución del electrón desapareado. Desarrollando la ecuación (2.4), se tiene:

$$\mathcal{H}_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} g_e \beta_e g_N \beta_N \hbar^{-2} \left[\frac{I_z S_z}{r^3} - \frac{3(I_z r \cos \theta)(S_z r \cos \theta)}{r^5} \right] = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_{e,z} \mu_{N,z} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \right) \quad (2.5)$$

donde I_z y S_z son las componentes z de los momentos angulares de espín del núcleo y del electrón, respectivamente, θ es el ángulo que forma el campo magnético externo con el radio vector \mathbf{r} , y $\mu_{e,z}$ y $\mu_{N,z}$ son las componentes z de los momentos magnéticos del electrón y del núcleo, respectivamente.

Para el caso de un orbital s, todos los valores de θ son igualmente probables, de modo que el valor medio de $\cos^2 \theta$ se obtendrá integrando esta función en todo el espacio:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta \, d\phi \, d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta \, d\phi \, d\theta} = 1/3 \quad \rightarrow \quad \mathcal{H}_D = 0 \quad (2.6)$$

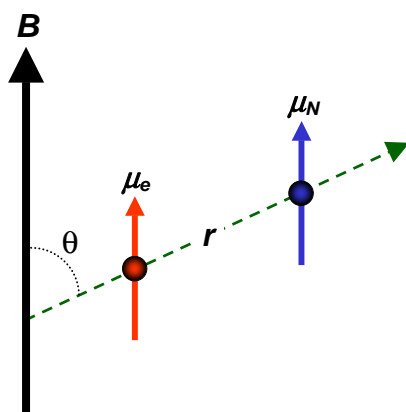


Figura 2.1. Esquema de la interacción entre el campo magnético externo y los momentos magnéticos electrónico y nuclear.

Es decir, si el electrón desapareado está localizado en un orbital s , la interacción dipolar no puede dar origen a desdoblamiento hiperfino ya que la distribución electrónica en un orbital s es esféricamente simétrica. Algo equivalente sucede en radicales en disolución; el movimiento caótico, en el caso de disoluciones diluidas, promedia a cero esta interacción dipolar.

La interacción hiperfina se representa por un tensor, el denominado tensor hiperfino (\mathcal{T}), que se puede descomponer en la suma de un término isotrópico, caracterizado por la constante de acoplamiento hiperfino isotrópico, a_{iso} , y otro anisotrópico, caracterizado por el tensor dipolar \mathcal{D} , dependiente de la orientación espacial del sistema:

$$\mathcal{H}_{Hip} = \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_D = \hbar^{-2} \mathbf{S} \mathcal{T} \mathbf{I} = a_{iso} \hbar^{-2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + \hbar^{-2} \mathbf{S} \mathcal{D} \mathbf{I} \quad (2.7)$$

Por tanto, el Hamiltoniano magnético total se puede expresar como:

$$\mathcal{H}_{EPR} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_D = g_e \beta_e \hbar^{-1} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} - g_N \beta_N \hbar^{-1} \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} + a_{iso} \hbar^{-2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + \hbar^{-2} \mathbf{S} \mathcal{D} \mathbf{I} \quad (2.8)$$

Cuando se aplica un campo magnético externo \mathbf{B} , se produce un desdoblamiento de niveles electrónicos por la presencia de las interacciones anteriores, de forma que una radiación electromagnética de frecuencia ω que cumpla la condición de resonancia de Bohr, $\Delta E = \hbar \omega$, estimulará los procesos de absorción y emisión, cuyo registro da lugar a un espectro de EPR. La condición de resonancia puede alcanzarse variando la frecuencia y manteniendo el campo magnético fijo, o bien variando el campo y manteniendo la frecuencia constante. En EPR, a diferencia de la Resonancia Magnética Nuclear, se hace esto último por razones de tipo técnico. Para los campos magnéticos usuales, la

diferencia de energía entre los niveles electrónicos coincide con la energía de la radiación de microondas.

2.1.2. Asignación de Constantes de Acoplamiento Hiperfino Isotrópico Experimentales: antecedentes, situación y problemática actuales

En el estudio de radicales orgánicos, la información espectroscópica más relevante obtenida del análisis del espectro de EPR es el valor de las constantes de acoplamiento hiperfino, relacionadas directamente con la estructura química y conformacional del radical. Sin embargo, la asignación de cada constante a un núcleo concreto requiere, en muchos casos, recurrir a metodologías adicionales, experimentales, teóricas o una combinación de ambas. La utilización de métodos computacionales para la obtención del valor teórico de a_{iso} se ha convertido en los últimos años en una aproximación cada vez más fiable para la asignación de cada constante de acoplamiento al núcleo responsable de la misma.

Como se ha explicado en el apartado anterior, la interacción entre los núcleos magnéticos y los electrones desapareados se representa por el tensor hiperfino que puede ser factorizado en un término isotrópico (término de Fermi) y uno anisotrópico (interacción dipolar). El primero depende de la interacción de contacto de Fermi del electrón desapareado con un determinado núcleo. Este término es una propiedad puramente local, es decir, muy sensible a la densidad electrónica en el núcleo. Sin embargo, el término anisotrópico puede ser obtenido a partir de la expresión clásica de dos dipolos magnéticos que interactúan y su valor depende, principalmente, de la distribución electrónica global. Por esta razón, los valores calculados de constantes anisotrópicas son bastante menos dependientes del método que las isotrópicas, y con frecuencia coinciden bastante bien con los datos experimentales.^[11-16] La constante de acoplamiento hiperfino isotrópico (a_{iso}) es mucho más difícil de calcular con buen acuerdo cuantitativo con los datos experimentales. Los tres factores principales que influyen en los valores de a_{iso} son la geometría del radical, la correlación electrónica y el conjunto de base monoelectrónico.^[17] Desde el mismo origen de esta técnica espectroscópica, se ha dedicado mucho esfuerzo por parte de químicos teóricos y espectroscopistas^[18-36] al cálculo de constantes de acoplamiento isotrópico con el fin de poder realizar una asignación correcta de los datos experimentales. Debido al carácter puramente local de esta propiedad, ha sido considerada siempre como un referente para calibrar la calidad de la función de onda empleada en el cálculo.

El desarrollo de nuevos modelos teóricos y equipamientos informáticos de alta velocidad de cálculo y gran capacidad de almacenamiento de datos ha jugado un papel muy relevante y decisivo en la interpretación de los parámetros magnéticos y estructurales que proporcionan los espectros de EPR. Para el caso concreto del cálculo teórico de a_{iso} , se desarrollaron inicialmente metodologías de tipo semiempírico, después diferentes métodos *ab initio* y, más recientemente, se ha aplicado también la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT). En la década de los 50, la metodología teórica empleada para este cometido era la ecuación de McConnell^[37-38] utilizando los resultados del método de Hückel.^[39] Los valores de la densidad de espín que proporcionaba esta metodología eran muy satisfactorios para los sistemas π -conjugados que contenían solamente átomos de carbono e hidrógeno. Posteriormente, Pople *et al.*^[40-41] desarrollaron dentro del mismo esquema π -electrónico una metodología de tipo autoconsistente denominada habitualmente método PPP (Pariser-Parr-Pople), que incluía también átomos distintos del carbono e hidrógeno. Para radicales planos y conjugados estos métodos proporcionaban resultados muy satisfactorios en la asignación de las correspondientes constantes de acoplamiento. A finales de la década de los 60, Pople *et al.*^[42] desarrollaron la metodología INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), válida para cualquier tipo de radicales con H, C, N, O y F, planos y no planos, conjugados y localizados, etc., que se mantuvo como la metodología básica de los espectroscopistas de EPR durante varias décadas, dada la deficiencia demostrada por los métodos *ab initio* de tipo Hartree-Fock (HF).^[43-48] En la década de los 90, comienzan a aparecer las denominadas metodologías post Hartree-Fock (post-HF): *Møller-Plesset* (MPn),^[49] *Coupled Cluster* (CC),^[50-52] *Configuration Interaction* (CI),^[53] etc., que abrían nuevas posibilidades de cálculo para la determinación de propiedades moleculares con más precisión. Estos métodos pueden proporcionar valores extremadamente exactos de la densidad de espín, pero requieren bases de mucha calidad lo que implica un elevado tiempo de cálculo y, por tanto, su uso queda restringido a radicales muy pequeños. Sin embargo, para radicales de tamaño medio y grande, la metodología basada en la Teoría del Funcional de la Densidad^[54-59] es la única apta para abordar este tipo de cálculos con una fiabilidad elevada porque considera la correlación electrónica de forma menos extensa, lo que permite obtener resultados similares con conjuntos de funciones de base de menor tamaño (más detalles en el Anexo I de esta Memoria). De hecho, a partir de la década de los 90, comienzan a aparecer multitud de publicaciones en las que la metodología DFT se consolida como la más útil y válida para la asignación o predicción

de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico para este tipo de radicales. Aparte de los primeros artículos de Malkin *et al.*^[60] y Barone,^[43] los trabajos de Batra *et al.*,^[61] Janoschek,^[62] Cohen *et al.*,^[63] Zakrassov *et al.*^[64] y Nguyen *et al.*^[65] constituían, hasta la realización de esta Tesis, el mayor análisis comparativo entre constantes experimentales y calculadas con metodología DFT. Batra *et al.* analizan 17 radicales empleando los funcionales BLYP^[58,66] y B3LYP,^[57,58] con las bases 6-31G*^[67-69] y 3-21G*.^[70] Estos autores llegan a la conclusión de que la mejor combinación para obtener a_{iso} del núcleo ^1H es B3LYP/6-31G* con una optimización de geometría con B3LYP/6-31G* o con UHF/3-21G*, e indican que para otros núcleos existe una dependencia importante con el método elegido, pero no dan detalles de los valores obtenidos. En el estudio de Janoschek se analizan 20 radicales utilizando el conjunto de base de Dunning cc-pVQZ.^[71-73] La principal conclusión de esta investigación es que los cálculos B3LYP/cc-pVQZ conducen a valores muy próximos a los experimentales; sin embargo, el tiempo de computación con esta base tan grande es muy elevado para el caso de sistemas de tamaño medio, y “prohibitivo” para los grandes. Cohen *et al.* prueban varios funcionales y bases estudiando once radicales de los que sólo se analizan los núcleos de la segunda fila de la Tabla Periódica. El trabajo de Zakrassov *et al.* se centra en el núcleo ^{14}N para 16 radicales nitróxido de gran tamaño. El resultado que obtienen es que los funcionales B3LYP y B1LYP^[58,74] junto con la base 6-31G* son adecuados para la predicción de propiedades magnéticas moleculares. Finalmente, en el artículo de Nguyen *et al.* se analizan las a_{iso} del núcleo ^{31}P de 35 radicales usando el funcional B3LYP con la base TZVP^[75] y algunas variantes de ésta en las que se han añadido funciones s a los orbitales del *core*. Los valores de a_{iso} que obtienen son bastante precisos.

El análisis detallado de los datos de la literatura sobre cálculos de constantes de acoplamiento demuestra que existe una importante dispersión de resultados dependiendo del método y del conjunto de base empleados. Un ejemplo paradigmático de esta aleatoriedad se deduce del trabajo de Carmichael,^[76] quien compara los valores que obtiene de las a_{iso} del radical cianimidilo (HNCN) calculadas mediante metodología de interacción de configuraciones y bases de alta calidad, con resultados de otros autores que emplean diferentes tipos de métodos *ab initio* y bases de gran tamaño. Se deduce claramente que no siempre los métodos más sofisticados con las bases más grandes conducen a los mejores resultados y, por tanto, es fundamental elegir de forma adecuada la combinación método/base más apropiada para la propiedad en estudio. Por tanto, debido a la falta de una clara sistemática en la elección de la combinación funcional/base

para el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino se consideró que sería conveniente encontrar un esquema computacional que no esté sujeto a esta aleatoriedad.

2.2. CÁLCULO DE CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO HIPERFINO ISOTRÓPICO MEDIANTE TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

2.2.1. Introducción

Debido a la gran cantidad de funcionales y bases existentes, y teniendo en cuenta que las constantes de acoplamiento obtenidas teóricamente dependen mucho de la combinación elegida, se hizo un análisis preliminar con los radicales alilo ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\cdot$), vinilo ($\text{CH}_2\text{CH}\cdot$), cianimidilo ($\text{HNCN}\cdot$) y bencilo ($\text{Ph-CH}_2\cdot$), empleando diferentes funcionales y conjuntos de base, con el fin de hacer una selección previa de los mismos. Se eligieron estos radicales porque son de pequeño tamaño y sus constantes de acoplamiento experimentales son bien conocidas, lo que permite realizar muchos cálculos en relativamente poco tiempo. Los funcionales probados en este análisis prospectivo fueron: BLYP, B1B96, B1LYP, B3LYP, B3P86, B3PW91, MPW-P86, MPW-VWN5, MPW1PW91, G96-PL, G96-PW91, G961LYP, BHandH, y BHandHLYP, que se combinaron con las bases: 6-31G*, 6-311G*, TZVP, cc-pVTZ, cc-pVQZ, EPR-II y EPR-III. Se comprobó que sólo las combinaciones con los funcionales B3LYP, B3P86 y B3PW91, y las bases 6-31G*, TZVP, EPR-III y cc-pVQZ proporcionaban valores de las a_{iso} de los radicales alilo, vinilo, cianimidilo y bencilo con un error inferior al 10%. Por tanto, éstos últimos son los funcionales y conjuntos de base que se utilizaron para la determinación de este esquema computacional.

Como se comenta en detalle en el Anexo I, los tres funcionales (B3LYP, B3P86 y B3PW91) son híbridos con el mismo funcional de intercambio y distinto funcional de correlación. La base más pequeña de las empleadas es la base de Pople 6-31G*, doble-zeta con polarización. La base de Aldrich, TZVP, y la de Barone, EPR-III, son triple-zeta y optimizadas para ser empleadas con métodos DFT, pero la segunda es mucho más grande y ha sido parametrizada especialmente para el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico. La última base utilizada en estos cálculos es la cc-pVQZ, una base de Dunning cuádruple-zeta con polarización en la capa de valencia y consistente en correlación.

Una vez definidas las combinaciones funcional/base que proporcionaron los mejores resultados preliminares, se abordó un estudio sistemático en el que se

compararon las constantes experimentales de un gran número de radicales con los datos proporcionados por los cálculos con cada una de las combinaciones anteriores. El criterio seguido para la selección de los radicales estudiados fue la disponibilidad de datos experimentales fiables de las constantes de acoplamiento de sus núcleos. Entre los radicales elegidos hay especies neutras, aniones y cationes con distinta carga total; radicales con estados electrónicos dobletes, tripletes y cuartetos; radicales localizados y conjugados, etc. Los elementos que constituyen los radicales poliméricos considerados en esta Memoria pertenecen a la primera y segunda filas de la Tabla Periódica, aunque también en ciertos radicales aparece el elemento silicio, por lo que este estudio se ha centrado en núcleos de las tres primeras filas. Los núcleos estudiados y su correspondiente espín nuclear (entre paréntesis) son: ^1H ($I = 1/2$), ^9Be ($I = 3/2$), ^{11}B ($I = 3/2$), ^{13}C ($I = 1/2$), ^{14}N ($I = 1$), ^{17}O ($I = 5/2$), ^{19}F ($I = 1/2$), ^{29}Si ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$) y ^{33}S ($I = 3/2$). El resto de núcleos de dichas filas son los no activos en EPR por tener espín nuclear nulo, o bien aquéllos de los que no se dispone de datos experimentales suficientemente representativos o fiables.

El estudio se ha dividido en dos partes. En primer lugar, se analiza la capacidad de la metodología DFT para la predicción de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de radicales con núcleos de las dos primeras filas de la Tabla Periódica. Después se aborda un estudio similar para núcleos que también contienen elementos de la tercera fila. El motivo de esta separación reside en el hecho de que la base EPR-III, que puede tomarse como referencia ya que en principio fue desarrollada para el cálculo de a_{iso} , no ha sido parametrizada para los elementos de la tercera fila y posteriores.

Las constantes de acoplamiento de los radicales estudiados se calcularon después de optimizar la geometría del estado fundamental de cada uno de ellos. Para garantizar que las estructuras optimizadas corresponden realmente a un mínimo de energía, se analizaron las frecuencias vibracionales y se comprobó la ausencia de frecuencias imaginarias en el cálculo.

Los datos de constantes de acoplamiento procedentes de los cálculos se compararon con los correspondientes valores experimentales disponibles en la literatura mediante un análisis de regresión lineal, como se explicará más adelante en detalle. Muchos de estos radicales, fundamentalmente los más pequeños, habían sido estudiados previamente por diferentes autores con otros métodos teóricos de alto nivel. Algunos de esos resultados también se consideraron, lo que permitió una comparación más amplia.

Es importante señalar que experimentalmente se observa que en la mayoría de los

radicales con grupos metilo sus tres protones son equivalentes debido a que este grupo tiene rotación libre en un amplio rango de temperaturas. Para estos casos, el valor estimado de su constante de acoplamiento se obtiene promediando los tres valores proporcionados por el cálculo para la estructura de equilibrio. En otros grupos que también tiene rotación libre (CF_3 , CCl_3 ,...), así como en radicales que contienen núcleos magnéticamente equivalentes, también se realizó el promedio de constantes.

Los efectos de promedio vibracional en las a_{iso} no se han tenido en cuenta en este estudio, ya que la mayoría de estos radicales es muy grande y, por tanto, el aumento en el coste computacional no justifica su inclusión.

Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa *Gaussian* (*Gaussian 98*, versión 5.2, revisión A.7^[77] y *Gaussian 03*, versión 6.0, revisión B.03^[78]).

2.2.2. Elementos de la Primera y Segunda Filas de la Tabla Periódica

2.2.2.1. Detalles de los cálculos

Las estructuras de los radicales sometidos a estudio se muestran en la Figura 2.2, donde puede verse que hay desde especies diatómicas hasta la molécula más grande, **50a**, que tiene 20 núcleos.

La única constante experimental no conocida es la del radical H_2^+ , pero lo hemos incluido debido al gran interés que tiene desde los puntos de vista astrofísico y teórico. No obstante, este sistema ha sido muy bien estudiado teóricamente mediante FCI (*Full Configuration Interaction*) por lo que consideramos como valor de referencia el obtenido con esos cálculos (333.7 G).^[79]

Los cálculos se realizaron combinando cada uno de los tres funcionales con cada base, excepto para el caso de la base más grande, cc-pVQZ, que sólo se usó con el funcional B3LYP por motivos de coste computacional. Por la misma razón, la optimización de geometría de los radicales **42a** – **50a** no se hizo con la base cc-pVQZ, sino con la base más pequeña, 6-31G*, ya que, como se verá, el conjunto de base empleado para la optimización de geometría no afecta al resultado. Además, en los radicales de tamaño muy grande (**49a** y **50a**), el cálculo de las a_{iso} tampoco se hizo con la base cc-pVQZ, sino que se sustituyó por la cc-pVTZ, de menor tamaño.

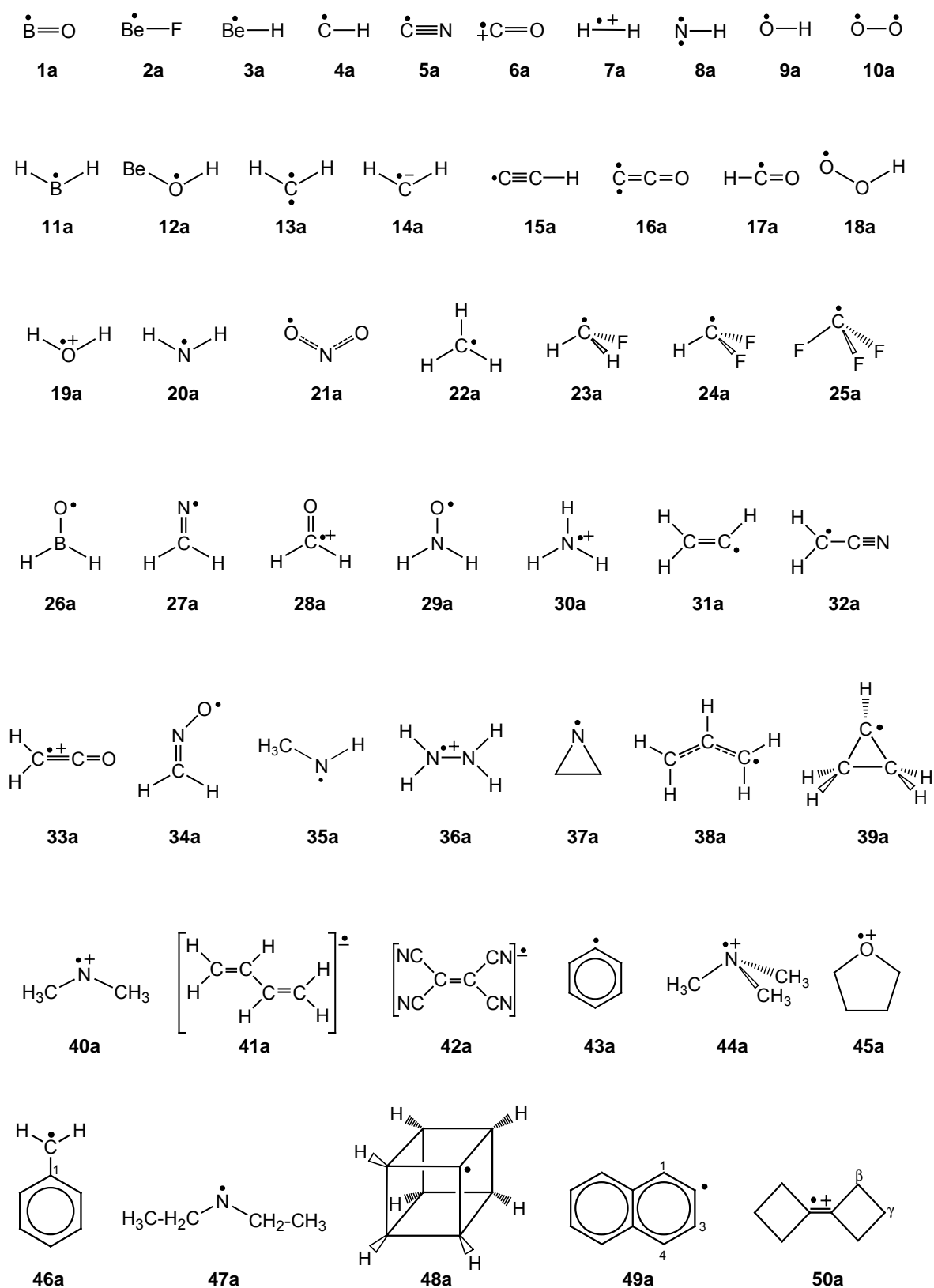


Figura 2.2. Estructuras de los radicales estudiados de la primera y segunda filas de la Tabla Periódica.

2.2.2.2. Resultados

Las geometrías optimizadas de los radicales aquí analizados no difieren mucho al cambiar de funcional y base. Aunque la geometría juega un papel importante en el cálculo de constantes de acoplamiento, las especies elegidas presentan geometrías bien definidas para sus estados fundamentales.

En la Tabla 2.1 se muestran las energías de los estados fundamentales de las 50 especies para el funcional B3LYP con los cuatro conjuntos de base considerados, así como el estado electrónico correspondiente. En esta tabla se puede observar cómo disminuye la energía a medida que aumenta el tamaño de la base. En general, la menor energía corresponde a la base cc-pVQZ y en algunos casos a la EPR-III, ambas de tamaño similar.

Las a_{iso} calculadas con el funcional B3LYP y las cuatro bases se presentan en la Tabla 2.2. Además del número del radical, la fórmula empírica y los núcleos con sus números másicos (se ha añadido un número delante para indicar los átomos equivalentes y/o un subíndice para identificar inequívocamente átomos no equivalentes cuando ha sido necesario), aparecen cinco columnas con los valores teóricos de a_{iso} . Las cuatro primeras (A – D) contienen los datos correspondientes a las bases 6-31G*, TZVP, EPR-III y cc-pVQZ, y en la quinta (E) se muestran resultados obtenidos con otros cálculos tomados de la literatura. En las dos últimas columnas de esta tabla están las a_{iso} experimentales y sus referencias correspondientes.

Los signos de las constantes de acoplamiento no se pueden determinar a partir del análisis del espectro experimental, la asignación se hace normalmente a partir de cálculos teóricos. Por esta razón, las a_{iso} experimentales se dan en valor absoluto, pero en las teóricas sí aparecen los signos predichos, ya que pueden servir como referencia para la asignación correcta.

Los funcionales B3P86 y B3PW91 conducen a valores bastantes similares a los obtenidos con el B3LYP. Por este motivo, sólo se muestran aquí los resultados correspondientes a este funcional, que, como se verá después, es el que mejor resultados proporciona de forma global. No obstante, los datos correspondientes a los otros dos funcionales pueden consultarse en la Tabla Suplementaria 1 del Anexo II.

En general, los tres funcionales investigados conducen a valores similares a los experimentales para los núcleos de ^1H , mientras que se encuentran mayores diferencias para los núcleos de la segunda fila.

Puede resultar sorprendente a primera vista que los valores obtenidos con la base

Tabla 2.1. Estados electrónicos fundamentales y energías (hartree) de los radicales de la Figura 2.2 calculados con los siguientes esquemas: (A) B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP, (C) B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III, (D) B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ (radicales **1a** – **41a**), B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* (radicales **42a** – **48a**), B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G* (radicales **49a** y **50a**).

nº	Radical	Estado	(A)	(B)	(C)	(D)
1a	BO	$^2\Sigma$	-100.024137	-100.063897	-100.073959	-100.074481
2a	BeF	$^2\Sigma$	-114.610356	-114.646895	-114.668999	-114.672634
3a	BeH	$^2\Sigma$	-15.261042	-15.260682	-15.267150	-15.267604
4a	CH	$^2\Pi$	-38.479163	-38.495898	-38.499182	-38.499050
5a	CN	$^2\Sigma$	-92.711747	-92.744004	-92.752695	-92.752666
6a	CO ⁺	$^2\Sigma$	-112.793565	-112.834407	-112.846307	-112.846407
7a	H ₂ ⁺	$^2\Sigma_g$	-0.598151	-0.609489	-0.609888	-0.610513
8a	NH	$^3\Sigma$	-55.219437	-55.243549	-55.231921	-55.247606
9a	OH	$^2\Pi$	-75.723455	-75.766092	-75.761159	-75.772306
10a	O ₂	$^3\Sigma_g$	-150.320042	-150.381179	-150.394540	-150.394138
11a	BH ₂	2A_1	-25.934712	-25.945008	-25.947519	-25.948170
12a	BeOH	$^2A'$	-90.566760	-90.601642	-90.622329	-90.625036
13a	CH ₂	3B_1	-39.150020	-39.168169	-39.171483	-39.171775
14a	CH ₂ ⁻	2B_1	-39.128901	-39.183187	-39.198253	-39.187600
15a	C ₂ H	$^2\Sigma$	-76.604282	-76.635494	-76.643235	-76.643103
16a	C ₂ O	$^3\Sigma$	-151.257555	-151.313811	-151.329299	-151.328379
17a	HCO	$^2A'$	-113.850171	-113.897334	-113.909200	-113.908830
18a	HO ⁺	$^2A''$	-150.899157	-150.968749	-150.983592	-150.982496
19a	H ₂ O ⁺	2B_1	-75.958808	-75.997688	-76.004856	-76.005996
20a	NH ₂	2B_1	-55.872619	-55.902023	-55.888278	-55.908962
21a	NO ₂	2A_1	-205.072206	-205.153208	-205.175789	-205.173868
22a	CH ₃	$^2A_2''$	-39.838292	-39.857211	-39.861205	-39.861983
23a	FCH ₂	$^2A'$	-139.064267	-139.129694	-139.142863	-139.141721
24a	F ₂ CH	$^2A'$	-238.305477	-238.416313	-238.435926	-238.433546
25a	F ₃ C	$^2A'$	-337.551023	-337.698829	-337.730246	-337.726897
26a	H ₂ BO	2B_2	-101.248878	-101.288724	-101.298229	-101.299442
27a	H ₂ CN	2B_2	-93.982443	-94.017793	-94.026849	-94.027221
28a	H ₂ CO ⁺	2B_2	-114.106614	-114.148519	-114.160113	-114.160749
29a	H ₂ NO	$^2A'$	-131.082451	-131.145334	-131.158535	-131.157961
30a	NH ₃ ⁺	$^2A_2''$	-56.184377	-56.210911	-56.215321	-56.216905
31a	CH ₂ CH	$^2A'$	-77.901208	-77.933449	-77.941373	-77.941998
32a	H ₂ CCN	2B_1	-132.094670	-132.142359	-132.155086	-132.155390
33a	H ₂ CCO ⁺	2B_1	-152.251902	-152.306771	-152.321712	-152.322110
34a	H ₂ CNO	$^2A'$	-169.179622	-169.245157	-169.261843	-169.261876
35a	CH ₃ NH	$^2A''$	-95.190860	-95.229666	-95.239687	-95.240783
36a	NH ₂ NH ₂ ⁺	$^2B_{2g}$	-111.576022	-111.624873	-111.635946	-111.638429
37a	C ₂ H ₄ N	2B_1	-133.268323	-133.314393	-133.327257	-133.328354
38a	CH ₂ CHCH ₂	2A_2	-117.260354	-117.306857	-117.316815	-117.317759
39a	(CH ₂) ₂ CH	$^2A'$	-117.213456	-117.256569	-117.267149	-117.268646
40a	(CH ₃) ₂ N	2B_1	-134.509485	-134.558662	-134.571388	-134.573339
41a	C ₄ H ₆ ⁻	2A_u	-155.940389	-156.021516	-156.045376	-156.039462
42a	C ₆ N ₄ ⁻	$^2B_{2g}$	-447.631188	-447.790487	-447.750474	-447.831036
43a	C ₆ H ₅	2A_1	-231.561282	-231.635693	-231.659666	-231.660334
44a	(CH ₃) ₃ N ⁺	2A_1	-174.197430	-174.252830	-174.268280	-174.260229
45a	C ₄ H ₈ O ⁺	2B	-232.118585	-232.193533	-232.215714	-232.218301
46a	C ₆ H ₅ CH ₂	2B_1	-270.915143	-271.006816	-271.030723	-271.031939
47a	(CH ₃ CH ₂) ₂ N	$^2A''$	-213.143322	-213.217119	-213.237885	-213.224126
48a	C ₈ H ₇	2A_1	-308.785905	-308.875574	-308.902934	-308.904265
49a	C ₁₀ H ₇	$^2A'$	-385.205128	-385.321738	-385.361943	-385.335675
50a	C ₈ H ₁₂ ⁺	$^2B_{1u}$	-311.714166	-311.805550	-311.836113	-311.817279

Tabla 2.2. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico (G) de los radicales de la Figura 2.2 calculadas con: (A) B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP, (C) B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III, (D) B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ (radicales **1a** – **41a**), B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* (radicales **42a** – **48a**), B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G* (radicales **49a** y **50a**). (E) Otros resultados teóricos.

nº	Radical	Núcleos	a_{iso} (teórica)					Experimental	
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	a_{iso}	Ref.
1a	BO	¹¹ B	375.9	398.4	384.4	385.9	381.3 ^a	365.7	[80]
		¹⁷ O	-0.2	-4.1	-4.2	-4.6		5.0	[81]
2a	BeF	⁹ Be	-111.0	-119.3	-108.0	-108.7	-100.2 ^b	104.9	[82]
		¹⁹ F	71.1	84.8	92.0	91.4	70.7 ^b	81.7	
3a	BeH	⁹ Be	-74.3	-78.3	-72.6	-73.4	-67.9 ^b	71.1	[22,83]
		¹ H	68.7	63.5	73.0	69.6	73.1 ^b	69.2	
4a	CH	¹³ C	16.8	14.8	19.0	9.0	20.0 ^c	16.8	[84]
		¹ H	-18.3	-17.1	-16.9	-16.0	-17.3 ^c	20.6	
5a	CN	¹³ C	183.9	214.6	207.7	201.6	205.2 ^a	209.8	[85]
		¹⁴ N	-6.4	-7.5	-6.7	-7.7	-6.7 ^a	4.5	
6a	CO ⁺	¹³ C	495.3	587.8	569.3	566.5		561.3	[81]
		¹⁷ O	11.1	10.2	9.9	9.5		6.6	
7a	H ₂ ⁺	¹ H	347.2	320.7	346.2	328.5	323.7 ^d	333.7	[79]
8a	NH	¹⁴ N	6.0	4.5	4.8	2.0	6.0 ^e	6.9	[86]
		¹ H	-21.0	-20.5	-20.1	-18.9	-24.3 ^e	23.6	
9a	OH	¹⁷ O	-18.3	-8.6	-15.7	-1.5	-17.5 ^f	18.3	[87]
		¹ H	-24.4	-24.2	-23.4	-22.3	-24.5 ^f	25.5	
10a	O ₂	¹⁷ O	-15.1	-10.3	-13.9	-5.8	-13.9 ^a	19.6	[89]
11a	BH ₂	¹¹ B	145.0	130.7	127.0	123.8	119.9 ^g	127.7	[90]
		¹ H	14.0	13.5	14.4	13.7	10.4 ^g	13.56	
12a	BeOH	⁹ Be	-103.6	-109.0	-98.3	-98.7	-93.5 ^h	94.20	[91]
		¹ H	1.5	2.7	1.6	1.4	2.5 ^h	<1.9	
13a	CH ₂	¹ H	-5.2	-4.8	-4.5	-4.3	-7.9 ⁱ	7.2	[11]
14a	CH ₂ ⁻	¹³ C	33.0	20.7	29.4	16.0	27.1 ^j	21.0	[90]
		¹ H	-16.9	-14.8	-13.7	-14.0	-16.6 ^j	16.0	
15a	C ₂ H	¹³ C	348.2	390.7	378.7	374.3	375.6 ^a	362.0	[92]
		¹³ C _(H)	72.9	82.9	81.2	83.5	80.7 ^a	76.0	
		¹ H	21.7	19.2	19.7	18.8	18.8 ^a	18.0	
16a	C ₂ O	¹³ C	16.7	12.0	14.2	8.1	14.2 ^a	15.7	[93]
		¹³ C _(O)	-2.7	-8.5	-7.1	-8.1	-6.9 ^a	10.7	
17a	HCO	¹ H	129.3	124.5	135.4	136.8	122.4 ^k	138.8	[94,95]
								126.3	
		¹³ C	152.2	142.7	138.5	129.6	134.7 ^k	134.7	
								130.2	
		¹⁷ O	-11.6	-10.5	-12.5	-8.1	-9.9 ^k	15.1	
18a	HOO	¹ H	-9.3	-9.1	-9.1	-8.7	-10.4 ^l	9.78	[100,101]
19a	H ₂ O ⁺	¹ H	-25.1	-25.7	-25.0	-23.7	-23.8 ^m	26.1	
		¹⁷ O	-31.0	-16.0	-23.1	-8.5	-20.6 ^m	29.7	[102]
20a	NH ₂	¹⁴ N	11.9	7.8	10.1	5.3	8.6 ⁿ	9.95	[103]
		¹ H	-23.1	-22.3	-21.5	-20.4	-22.6 ^o	23.98	
21a	NO ₂	¹⁴ N	53.4	52.4	51.7	50.7	52.7 ^p	54.7	[99,104,105]
		¹⁷ O	-14.5	-16.9	-19.4	-14.6	-20.4 ^p	16.8, 21.9	
22a	CH ₃	¹³ C	44.4	27.0	28.6	19.9	29.2 ^a	27.0	[106]
		¹ H	-25.3	-22.7	-23.0	-21.9	-21.8 ^a	25.0	
23a	FCH ₂	¹⁹ F	73.2	51.3	52.1	44.7	64.7 ⁿ	64.3	[107]
		¹³ C	62.3	50.9	56.4	40.0	54.2 ⁿ	54.8	
24a	F ₂ CH	¹ H	-16.7	-18.3	-19.0	-17.7	-21.5 ⁿ	21.1	[107]
		¹⁹ F	71.8	72.9	77.2	62.4	86.5 ⁿ	84.2	
		¹³ C	152.8	146.8	143.4	137.6	14.74 ⁿ	148.8	
		¹ H	22.7	21.6	23.8	23.1	18.2 ⁿ	22.2	

Tabla 2.2. (Continuación)

nº	Radical	Núcleos	<i>a</i> _{iso} (teórica)					Experimental	
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	<i>a</i> _{iso}	Ref.
25a	F ₃ C	¹⁹ F	133.9	133.4	138.3	125.6	151.1 ⁿ	142.4	[107]
		¹³ C	258.9	274.0	264.5	261.3	266.7 ⁿ	271.6	
26a	H ₂ BO	¹ H	111.9	114.3	126.6	121.2	71.8 ^q	130.0	[108]
		¹¹ B	-26.4	-27.8	-26.5	-26.4	-19.3 ^q	30.0	
27a	H ₂ CN	¹ H	78.4	77.5	84.8	81.3	74.2 ^r	83.2	[109]
		¹³ C	-23.6	-25.7	-24.5	-24.4	27.8 ^r	28.9	
		¹⁴ N	10.0	6.2	8.2	8.1	9.2 ^r	9.2	
28a	H ₂ CO ⁺	¹ H	118.0	120.0	131.3	125.9	134.2 ^s	132.74	[110]
		¹³ C	-30.1	-35.1	-33.5	-33.2	-34.6 ^s	38.89	
29a	H ₂ NO	¹ H	-5.9	-13.0	-14.3	-10.7	-11.0 ^t	10.53	[111]
		¹⁴ N	12.8	5.2	5.5	5.4	10.1 ^t	9.67	
30a	NH ₃ ⁺	¹⁴ N	18.7	13.3	14.8	9.9	18.2 ^u	19.6	[112,113]
		¹ H	-27.1	-27.1	-26.9	-25.5	-26.0 ^u	27.4	
31a	CH ₂ CH	¹³ C(CH ₂)	-7.0	-5.3	-4.9	-4.0	-5.7 ^v	8.55	[106,114-116]
		¹ H _{cis}	59.9	59.6	65.0	62.2	51.8 ^v	68.5	
		¹ H _{trans}	36.5	37.2	41.7	39.9	29.8 ^v	34.2	
		¹³ C(CH)	121.9	109.6	107.7	101.5	124.3 ^v	107.6	
		¹ H _{CH}	15.1	15.1	17.1	16.3	10.8 ^v	13.3	
32a	H ₂ CCN	¹ H	-22.1	-20.0	-20.5	-19.5		20.98	[117]
		¹⁴ N	4.8	2.7	3.5	1.5		3.51	
33a	H ₂ CCO ⁺	¹ H	-21.7	-20.1	-20.6	-19.6	-20.1 ^w	20.7 - 21.2	[118]
34a	H ₂ CNO	¹ H _{cis}	28.0	28.7	31.3	29.8	25.1 ^x	26.2	[119]
		H _{trans}	5.8	7.1	7.4	7.0	2.6 ^x	2.8	
		¹⁴ N	30.1	29.4	29.6	27.6	28.4 ^x	33.3	
		¹⁷ O	-18.1	-14.1	-17.9	-9.8	-22.5 ^x	~22.8	[120]
35a	CH ₃ NH	3 ¹ H(CH ₃)	30.7	30.7	33.8	32.3	29.6 ^y	34	[121]
		¹⁴ N	13.6	9.2	11.3	6.8	7.8 ^y	13	
		¹ H	-22.0	-21.3	-20.7	-19.7	-21.2 ^y	22	
36a	NH ₂ NH ₂ ⁺	¹⁴ N	10.3	6.7	7.7	5.1		11.0	[122]
		¹ H	-16.2	-15.7	-15.7	-15.0		10.4	
37a	C ₂ H ₄ N	¹ H	27.8	29.6	32.0	30.7		30.70	[123]
		¹⁴ N	12.1	8.5	10.7	6.1		12.52	
38a	CH ₂ CHCH ₂	2 ¹³ C(CH ₂)	28.2	17.0	18.3	13.2	18.6 ^a	21.9	[92]
		¹³ C(CH)	-17.5	-16.3	-16.0	-14.9	-16.0 ^a	17.2	
		2 ¹ H _{trans}	-16.5	-14.8	-15.2	-14.6	-14.4 ^a	14.8	
		2 ¹ H _{cis}	-15.8	-14.0	-14.3	-13.8	-13.5 ^a	13.5	
		¹ H(CH)	5.0	4.3	4.4	4.5	4.2 ^a	4.2	
39a	(CH ₂) ₂ CH	4 ¹ H	22.7	23.2	25.0	18.9	18.2 ^z	23.5	[124]
		¹³ C(CH)	108.8	95.5	93.6	87.7	116.9 ^z	95.9	
		¹ H _α	-6.0	-5.0	-5.3	-5.0	-5.7 ^z	6.7	
40a	(CH ₃) ₂ N	¹ H	25.7	25.6	27.9	26.6		27.36	[125]
		¹⁴ N	15.9	10.6	12.5	8.2		14.78	
41a	C ₄ H ₆ ⁻	4 ¹ H	-11.5	-9.7	-8.2	-9.0	7.0 ^{aa}	7.62	[126]
		2 ¹ H	-2.7	-2.6	-2.5	-2.4	-0.6 ^{aa}	2.79	
42a	C ₆ N ₄ ⁻	4 ¹³ C(CN)	-8.3	-9.7	-9.2	-8.9		9.45	[126]
		¹⁴ N	2.0	1.1	1.5	0.8		1.57	
43a	C ₆ H ₅	2 ¹ H _o	17.3	17.8	19.3	18.0		17.43	[127]
		2 ¹ H _m	5.9	5.6	6.2	5.8		6.25	
		¹ H _p	2.0	2.0	2.0	2.1		2.04	
44a	(CH ₃) ₃ N ⁺	¹ H	28.3	28.0	31.2	27.9		28.2	[128]
		¹⁴ N	18.7	14.8	16.7	10.9		14 - 18	
45a	C ₄ H ₈ O ⁺	2 ¹ H _{ax(β)}	88.0	82.2	97.1	90.6		89.0	[129,130]
		2 ¹ H _{eq(β)}	39.1	39.2	43.4	40.5		40.0	

Tabla 2.2. (Continuación)

nº	Radical	Núcleos	a_{iso} (teórica)					Experimental	
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	a_{iso}	Ref.
46a	$C_6H_5CH_2$	$^{13}C_1$	-14.4	-14.1	-13.7	-13.2	-13.7 ^a	14.45	[131]
		$^{13}C_{(CH_2)}$	32.0	19.0	20.4	15.1	20.9 ^a	24.45	
		1H_o	-6.0	-5.4	-5.5	-5.7	-5.2 ^a	5.15	[132]
		1H_m	2.6	2.3	2.3	2.7	2.2 ^a	1.79	
		1H_p	-6.8	-6.2	-6.5	-6.5	-6.2 ^a	6.18	
		$^1H_{(CH_2)}$	-18.3	-16.2	-16.6	-16.0	-15.8 ^a	16.3	
47a	$(CH_3CH_2)_2N$	4H	37.8	37.0	41.0	36.8		36.9	[125]
		^{14}N	14.8	10.4	12.2	6.9		14.3	
48a	C_8H_7	$^3H_\beta$	7.4	7.0	7.9	7.6		8.2	[133]
		$^3H_\gamma$	11.7	11.4	12.7	12.0		12.4	
		$^1H_\delta$	5.7	5.8	6.3	6.1		6.3	
49a	$C_{10}H_7$	1H_1	15.4	15.9	17.2	15.3		15.7 ^{ab}	[134]
		1H_3	19.6	20.1	21.8	19.5		19.7 ^{ab}	
		1H_4	5.6	5.3	5.9	5.4		5.8	
50a	$C_8H_{12}^+$	$^8H_\beta$	28.3	28.8	31.3	28.5	27.6 ^{ac}	26.2	[135]
		$^4H_\gamma$	2.1	2.4	2.6	2.3	3.4 ^{ac}	2.7	

^aB3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ.^[62] ^bFCI/4321 con la geometría experimental.^[136] ^cB3LYP/augTZ2P.^[43] ^dSAC-CI^[137] con la base de Dunning [3,1].^[140,141] ^eMRSCF-RU.^[142] ^fUCCD(ST) con la geometría experimental.^[114] ^gCCSD(T) con la base (10s6p1d)/[6s3p1d] para el átomo de B y (6s1d)/[4s1d] para el átomo de H.^[143] ^hCCSD(T).^[144] ⁱCISD con la base (10s5p1d/8s1p)/[8s4p1d/6s1p]^[111] y la geometría de la referencia [145]. ^jGC-LSDA.^[128] ^kB3LYP/6-311++G**//MP2/6-311++G**.^[146] ^lCCSD(T)/TZ2P.^[147] ^mCISD.^[111] ⁿQCISD(T)/TZP//UMP2/TZVP.^[148] ^oMRSDCI.^[149] ^pCISD.^[150] ^qCISD con la base (10s5p1d/8s1p)^[111] y la geometría de la referencia [151]. ^rMRD-CI/BK//MCSCF-ACPF.^[152] ^sPBE0/6-311+G(2d,p).^[153] ^tQCISD(T).^[111] ^uQCISD(T)/TZP//UMP2/TZVP.^[128] ^vCCSD(T).^[43] ^wMP2(FC)/6-311G(d,p)//UMP2(FULL)/6-311G(d,p).^[154] ^xQCISD(T)/[7421/521]/QCISD/6-311+G(2df,p).^[120] ^ySAC-CI/STOp(GTO).^[155] ^zUMP2/DZP//UMP/DZP.^[156] ^{aa}UHF con la base (10s,6p)/[5s,4p] para C y (5s)/[3s] para H.^[157] ^{ab}La asignación de las a_{iso} experimentales de los protones 1 y 3 del radical 49a se ha intercambiado de acuerdo con estos cálculos. ^{ac}B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*.^[158]

más grande, cc-pVQZ, sean tan pobres para algunos átomos como ^{13}C en el radical 4a, ^{14}N en el 8a, ^{17}O en los radicales 9a, 10a, 17a y 19a, uno de los átomos de ^{13}C del radical 46a, y uno de los átomos de ^{14}N del 47a. Sin embargo, la deficiencia de algunas bases muy grandes en la obtención de valores precisos de constantes de acoplamiento ya había sido señalada por otros autores.^[99,104,105] Puede ocurrir que estos conjuntos de base grandes reproduzcan bien los electrones de valencia pero pueden tener limitaciones en la representación de los electrones del core, lo cual es esencial para el cálculo del término de contacto de Fermi.

Para analizar el comportamiento de las diferentes combinaciones funcional/base estudiadas, representamos gráficamente los valores de a_{iso} teóricos frente a los experimentales (ambos en valor absoluto) para cada una de ellas, y llevamos a cabo un análisis de regresión lineal. El error expresado en porcentaje, aunque podría ser más intuitivo, en este caso no es el más adecuado para hacer comparaciones, especialmente

cuando los valores de a_{iso} son muy pequeños. Por este motivo, hemos elegido la regresión lineal como metodología simple y útil para comparar los grandes conjuntos de datos de a_{iso} calculadas con las correspondientes experimentales. Desde el punto de vista teórico, el principal objetivo es obtener un buen acuerdo cuantitativo entre datos teóricos y experimentales. Esto constituirá una prueba de la calidad de las funciones de onda empleadas y de la descripción física correcta de los sistemas en estudio. Sin embargo, para los espectroscopistas de EPR es muy importante hacer una asignación adecuada de los parámetros magnéticos medidos, independientemente del acuerdo cuantitativo entre valores teóricos y experimentales. El análisis de regresión nos permite saber cuál de las combinaciones de funcionales y bases es la mejor entre las diferentes posibilidades, e impedirá el uso indiscriminado de una metodología teórica no adecuada para este propósito y una probable asignación errónea de las constantes de acoplamiento medidas.

En las Figuras 2.3 a 2.6 se han representado las a_{iso} calculadas frente a las experimentales para el funcional B3LYP con las cuatro bases utilizadas, 6-31G*, TZVP, EPR-III y cc-pVQZ, respectivamente. En realidad, la Figura 2.6 corresponde al cálculo B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ para los radicales **1a** – **41a**, B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* para los radicales **42a** – **48a**, y B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G* para los radicales **49a** y **50a**, como ya se ha explicado anteriormente. En cada figura se ha representado también la recta correspondiente al ajuste por mínimos cuadrados (línea roja continua) y la recta correspondiente al ajuste ideal (línea negra punteada), es decir, al caso en el que todas las a_{iso} teóricas son iguales a las a_{iso} experimentales. Además, se ha incluido una gráfica ampliada de la zona comprendida entre 0 y 50 Gauss para mayor claridad, ya que en esta región hay un gran número de puntos.

Los resultados correspondientes al análisis de regresión de todas las combinaciones funcional/base probadas se muestran en la Tabla 2.3. Esta tabla se ha dividido en tres partes: en la primera, consideramos los datos de todos los núcleos; en la segunda parte, sólo las a_{iso} del núcleo ^1H , y finalmente, los núcleos de la segunda fila de la Tabla Periódica (^9Be , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F). La primera columna de esta tabla indica el esquema del cálculo llevado a cabo, la segunda, el número de puntos considerado (N); el resto de columnas corresponde a los resultados del análisis de regresión: coeficiente de correlación (R^2), pendiente, ordenada en el origen, desviación absoluta media (*Mean Absolute Deviation*, MAD), rango de datos y relación rango/MAD (cuanto mayor es esta relación, menores son los errores). La MAD se ha definido como el valor medio de las

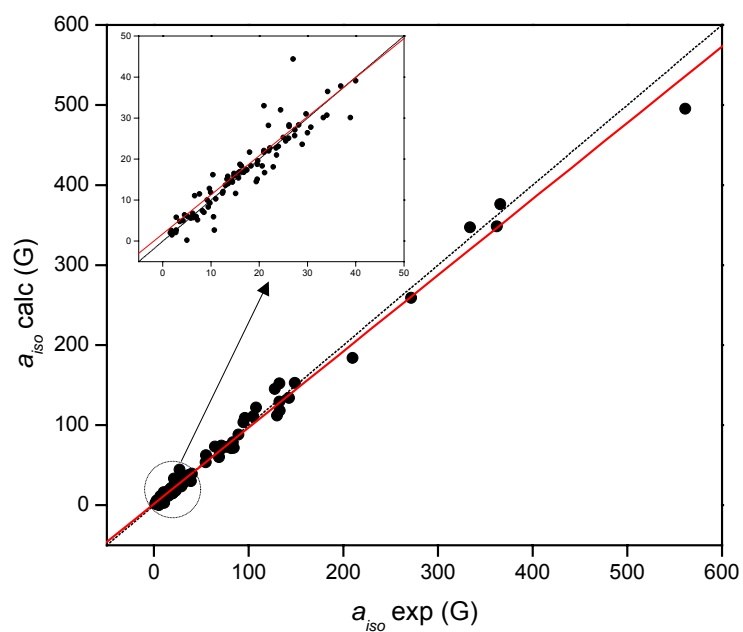


Figura 2.3. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de los radicales de la Figura 2.2 calculadas con B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*, frente a los correspondientes datos experimentales. En el interior se muestra la región 0 - 50 G ampliada.

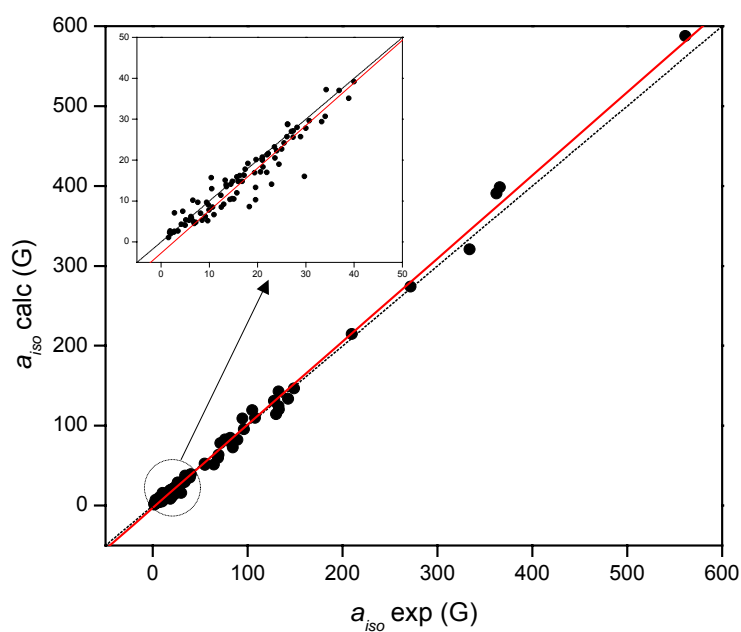


Figura 2.4. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de los radicales de la Figura 2.2 calculadas con B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP, frente a los correspondientes datos experimentales. En el interior se muestra la región 0 - 50 G ampliada.

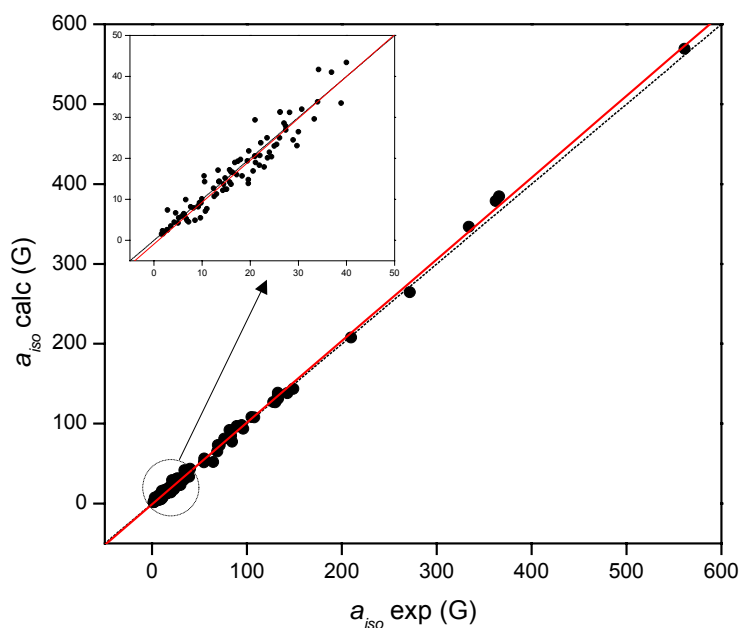


Figura 2.5. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de los radicales de la Figura 2.2 calculadas con B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III, frente a los correspondientes datos experimentales. En el interior se muestra la región 0 - 50 G ampliada.

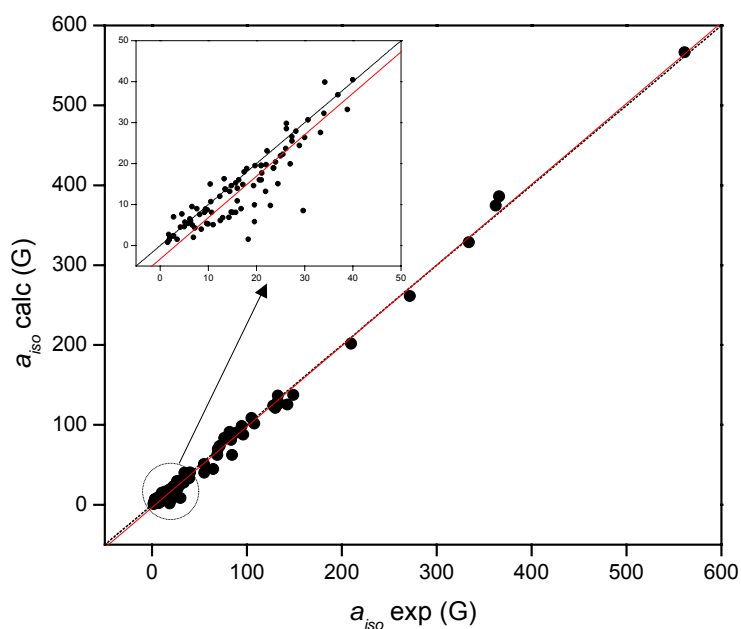


Figura 2.6. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de los radicales de la Figura 2.2 calculadas con B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ, frente a los correspondientes datos experimentales. En el interior se muestra la región 0 - 50 G ampliada.

Tabla 2.3. Análisis de regresión lineal sobre la predicción de a_{iso} (G) de los radicales de la Figura 2.2.

Esquema del cálculo	N	R ²	pendiente	ordenada origen	MAD	rango	rango/MAD
Todos los núcleos							
B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*	117	0.9900	0.932	1.77	4.50	559.7	124
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	117	0.9953	1.009	-1.79	4.19	559.7	134
B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP	117	0.9952	1.010	-2.73	4.05	559.7	138
B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III	117	0.9978	1.023	-0.91	2.97	559.7	188
B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ	117	0.9949	1.019	-3.30	4.57	559.7	123
B3P86/6-31G*//B3P86/6-31G*	117	0.9909	0.936	1.43	4.67	559.7	120
B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*	117	0.9840	1.019	-2.83	5.88	559.7	95
B3P86/EPR-III//B3P86/EPR-III	117	0.9965	0.999	-1.79	3.56	559.7	157
B3PW91/6-31G*//B3PW91/6-31G*	117	0.9906	0.937	1.82	4.80	559.7	117
B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*	117	0.9930	1.017	-3.68	5.00	559.7	112
B3PW91/EPR-III//B3PW91/EPR-III	117	0.9965	1.000	-1.57	3.54	559.7	158
Primera fila (¹H)							
B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*	60	0.9945	0.997	-0.47	2.29	331.9	145
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	60	0.9969	0.935	0.42	2.45	331.9	135
B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP	60	0.9974	0.940	0.50	2.36	331.9	141
B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III	60	0.9972	1.026	0.08	2.13	331.9	156
B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ	60	0.9973	0.981	-0.14	1.95	331.9	170
B3P86/6-31G*//B3P86/6-31G*	60	0.9910	0.984	0.09	2.80	331.9	119
B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*	60	0.9952	0.916	0.70	3.07	331.9	108
B3P86/EPR-III//B3P86/EPR-III	60	0.9965	0.998	0.29	2.05	331.9	162
B3PW91/6-31G*//B3PW91/6-31G*	60	0.9895	0.987	0.39	3.10	331.9	107
B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*	60	0.9941	0.923	0.68	2.90	331.9	114
B3PW91/EPR-III//B3PW91/EPR-III	60	0.9959	1.002	0.59	2.30	331.9	144
Segunda fila (⁹Be, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁷O, ¹⁹F)							
B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*	57	0.9894	0.938	1.61	6.84	559.7	82
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	57	0.9962	1.062	-3.76	5.99	559.7	93
B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP	57	0.9972	1.065	-4.41	5.83	559.7	96
B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III	57	0.9981	1.026	-2.27	3.86	559.7	145
B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ	57	0.9955	1.027	-6.60	7.33	559.7	76
B3P86/6-31G*//B3P86/6-31G*	57	0.9911	0.925	1.98	6.64	559.7	84
B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*	57	0.9839	1.045	-4.85	8.84	559.7	63
B3P86/EPR-III//B3P86/EPR-III	57	0.9972	1.006	-4.45	5.15	559.7	109
B3PW91/6-31G*//B3PW91/6-31G*	57	0.9913	0.925	2.40	6.59	559.7	85
B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*	57	0.9955	1.045	-6.97	7.20	559.7	78
B3PW91/EPR-III//B3PW91/EPR-III	57	0.9975	1.008	-4.37	4.84	559.7	116

diferencias, en valor absoluto, entre valores calculados y experimentales (sin signos), es decir:

$$MAD = \frac{1}{N} \sum_i^N |a_{iso}(\text{calc}) - a_{iso}(\text{exp})| \quad (2.9)$$

El número total de valores de a_{iso} comparados es 117, de los cuales 60 corresponden a protones y el resto (57) a núcleos de la segunda fila. Se trata, por tanto,

de un conjunto muestral suficientemente amplio como para extraer conclusiones fiables. De hecho, es el estudio más amplio realizado hasta la fecha sobre este tipo de cálculos.

Es importante señalar que, en general, todas las combinaciones proporcionan valores de a_{iso} cercanos a los experimentales (casi todos los valores de R^2 son superiores a 0.99), por lo que cualquiera de ellas es adecuada para el cálculo de esta propiedad. No obstante, un análisis más profundo de la Tabla 2.3 lleva a las siguientes conclusiones:

a) Cuando consideramos todos los núcleos, las pendientes son cercanas a la unidad. Los peores resultados corresponden a la base 6-31G*. La pendiente mejora considerablemente si se emplea la base TZVP con cualquiera de los tres funcionales, y es mejor aún con la EPR-III para los funcionales B3P86 y B3PW91. Sin embargo, con el otro funcional, el B3LYP, no ocurre esto último; con la base TZVP se obtiene mejor resultado que con la EPR-III.

b) Podemos concluir que la base empleada en la optimización de geometría no es tan importante como la utilizada en el cálculo de a_{iso} , ya que se obtienen prácticamente los mismos resultados para los esquemas computacionales B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* y B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP. Por esta razón, la optimización de geometría para los otros dos funcionales (B3P86 y B3PW91) se llevó a cabo con la base 6-31G*.

c) Los mejores parámetros de regresión se obtienen cuando se combina la base EPR-III con cualquiera de los tres funcionales. Las pendientes son próximas a la unidad, las ordenadas en el origen casi cero y la desviación absoluta media (MAD) tiene los menores valores de la tabla. Como el rango de datos comparados es muy amplio (559.7 G) los resultados para esta base se pueden considerar como excelentes.

d) El conjunto de funciones de base de Dunning cc-pVQZ no resulta competitivo para el cálculo de constantes de acoplamiento, ya que otras bases más pequeñas, como la TZVP o la EPR-III, conducen a resultados de igual o incluso mejor calidad, pero con un coste computacional menor.

e) Las tendencias destacadas anteriormente para todos los núcleos, se cumplen también en el subconjunto de los protones. Además, el análisis de regresión indica que las a_{iso} calculadas para el ^1H ajustan mejor que cuando se consideran conjuntamente primera y segunda fila, ya que mejoran casi todos los parámetros del ajuste lineal (los valores de rango/MAD son mayores).

f) Para los núcleos de la segunda fila hay que destacar que, aunque los valores de MAD son mayores que en el análisis global, el ajuste también es muy bueno.

2.2.2.3. Análisis del núcleo de nitrógeno

Un análisis detallado de los resultados anteriores muestra que las constantes de acoplamiento del nitrógeno no siguen exactamente el comportamiento general descrito. Para las 16 a_{iso} del ^{14}N calculadas, el mejor ajuste se da para las bases 6-31G* y EPR-III, el peor para cc-pVQZ, y la base TZVP conduce a valores intermedios. No obstante, este análisis de regresión parcial para este núcleo no es significativo debido al pequeño número de datos comparados. Por este motivo, nos planteamos investigar el comportamiento de la metodología DFT para predecir, con cierto grado de precisión, las a_{iso} de radicales que contienen el núcleo ^{14}N . En el caso del núcleo ^{17}O se observa también un comportamiento similar al del nitrógeno, pero el número de datos experimentales disponibles de constantes de acoplamiento de ^{17}O es muy pequeño, ya que la abundancia de este isótopo es tan sólo del 0.04%, por lo que no constituye un conjunto muestral representativo.

Diferentes autores^[43,143,159-169] han realizado estudios teóricos sobre la constante del átomo de nitrógeno en los que se muestra la complejidad del cálculo de a_{iso} para este átomo. Se requiere una elección cuidadosa de la base, incluyendo funciones difusas y de polarización, y un tratamiento extenso del problema de la correlación. Por esta razón, antes de estudiar los radicales con nitrógeno, consideramos interesante realizar un estudio sobre el átomo de nitrógeno, analizando para ello los valores de a_{iso} de su estado fundamental (^4S) obtenidos con diferentes aproximaciones teóricas. Este análisis se hizo con el funcional B3LYP y los cuatro conjuntos de base empleados en el apartado anterior, es decir, 6-31G*, TZVP, EPR-III y cc-pVQZ.

En la Tabla 2.4 se presentan las a_{iso} teóricas para el átomo de nitrógeno, y se indican los valores obtenidos con cinco o seis componentes para las funciones d en cada base. En general, el uso de cinco funciones proporciona un valor aceptable para la base EPR-III pero una mala aproximación para el resto: la base 6-31G* sobreestima muchísimo la a_{iso} , el valor que da la base TZVP es menos de la mitad del experimental y la base cc-pVQZ predice una constante negativa con un valor absoluto muy pequeño. Sin embargo, cuando se emplean seis funciones, la $a_{iso}(^{14}\text{N})$ teórica mejora para las cuatro bases, dando valores más próximos al experimental, 3.73 G.^[170]

El valor teórico obtenido con la base EPR-III es muy próximo al experimental en ambos casos (cinco o seis funciones d). Los resultados con la base TZVP son bastante pobres en ambos casos. Los datos más sorprendentes corresponden a las otras dos bases: el uso de seis funciones d en la base cc-pVQZ modifica mucho el valor teórico de

Tabla 2.4. Constante de acoplamiento hiperfino isotrópico (G) del estado fundamental 4S del átomo de nitrógeno, calculado con el funcional B3LYP y las bases 6-31G*, TZVP, EPR-III y cc-pVQZ, y 5 ó 6 componentes de funciones d .

	a_{iso} (teórico)				experimental	
	6-31G*	TZVP	EPR-III	cc-pVQZ	a_{iso}	ref
Funciones 5d	8.88	1.34	3.49	-1.48	3.73	[170]
Funciones 6d	2.60	1.70	3.68	2.20		

a_{iso} , haciéndolo positivo y razonablemente cercano al experimental, y para la base 6-31G* el resultado también mejora considerablemente cuando se usan seis funciones d . Por lo tanto, a la vista de estos resultados, queda claro que simplemente aumentar el tamaño de la base no mejora automáticamente el acuerdo con los datos experimentales.

Para establecer una metodología más adecuada para la predicción de valores de a_{iso} del núcleo de nitrógeno, realizamos un estudio extenso sobre un conjunto que consta de 109 especies paramagnéticas que contienen al menos un núcleo ^{14}N con a_{iso} experimental conocida, y en el que hay radicales neutros, aniones y cationes, pertenecientes a una gran variedad de familias químicas. Las estructuras de estos radicales se han representado en la Figura 2.7. Los esquemas correspondientes a los compuestos **58b**, **59b** y **63b** corresponden tanto al radical aniónico como catiónico, indicados con un símbolo menos o más, respectivamente. Todos ellos son radicales orgánicos centrados en uno, dos o tres átomos.

La optimización de las geometrías se ha realizado siguiendo el esquema propuesto en el estudio precedente, B3LYP/6-31G*. Para los cálculos de las a_{iso} se ha empleado el funcional híbrido B3LYP con tres de los cuatro conjuntos de funciones de base analizados anteriormente: 6-31G*, TZVP y EPR-III. Hemos descartado la base de mayor tamaño, cc-pVQZ, para este estudio, basándonos en los resultados a nivel atómico y en el análisis de regresión parcial de las $a_{iso}(^{14}\text{N})$ del apartado precedente. La metodología seguida para el análisis de los datos es similar a la de la sección anterior.

En la Tabla Suplementaria 2 del Anexo II se presenta la simetría del estado electrónico fundamental y las energías totales correspondientes al mínimo de cada radical calculadas con los siguientes esquemas: B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*, B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* y B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G*.

Las constantes de acoplamiento calculadas y experimentales de los núcleos de nitrógeno se recogen en la Tabla 2.5. Hay que destacar que a cinco de las a_{iso}

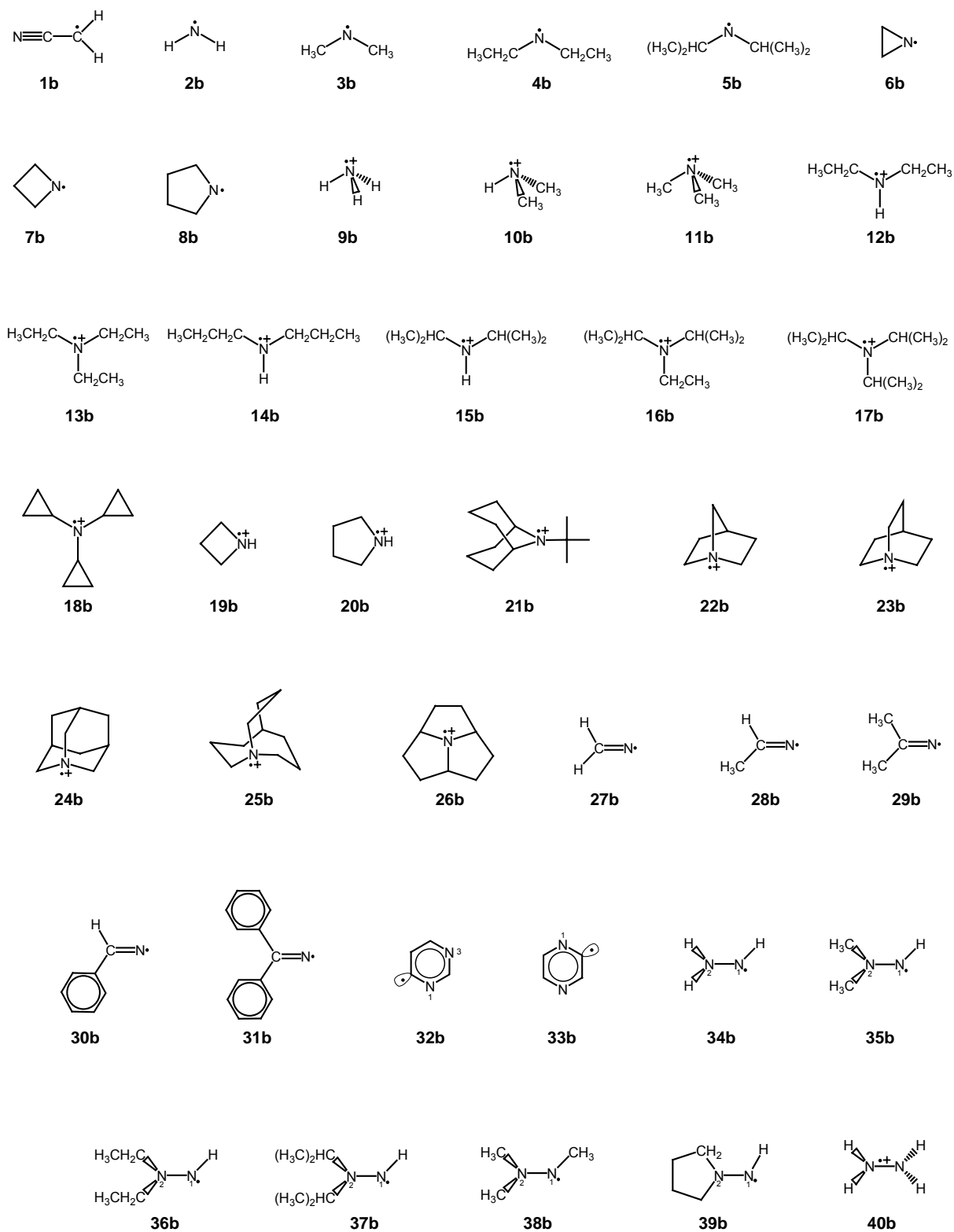


Figura 2.7. Estructuras de los radicales con núcleo ^{14}N (parte 1 de 3).

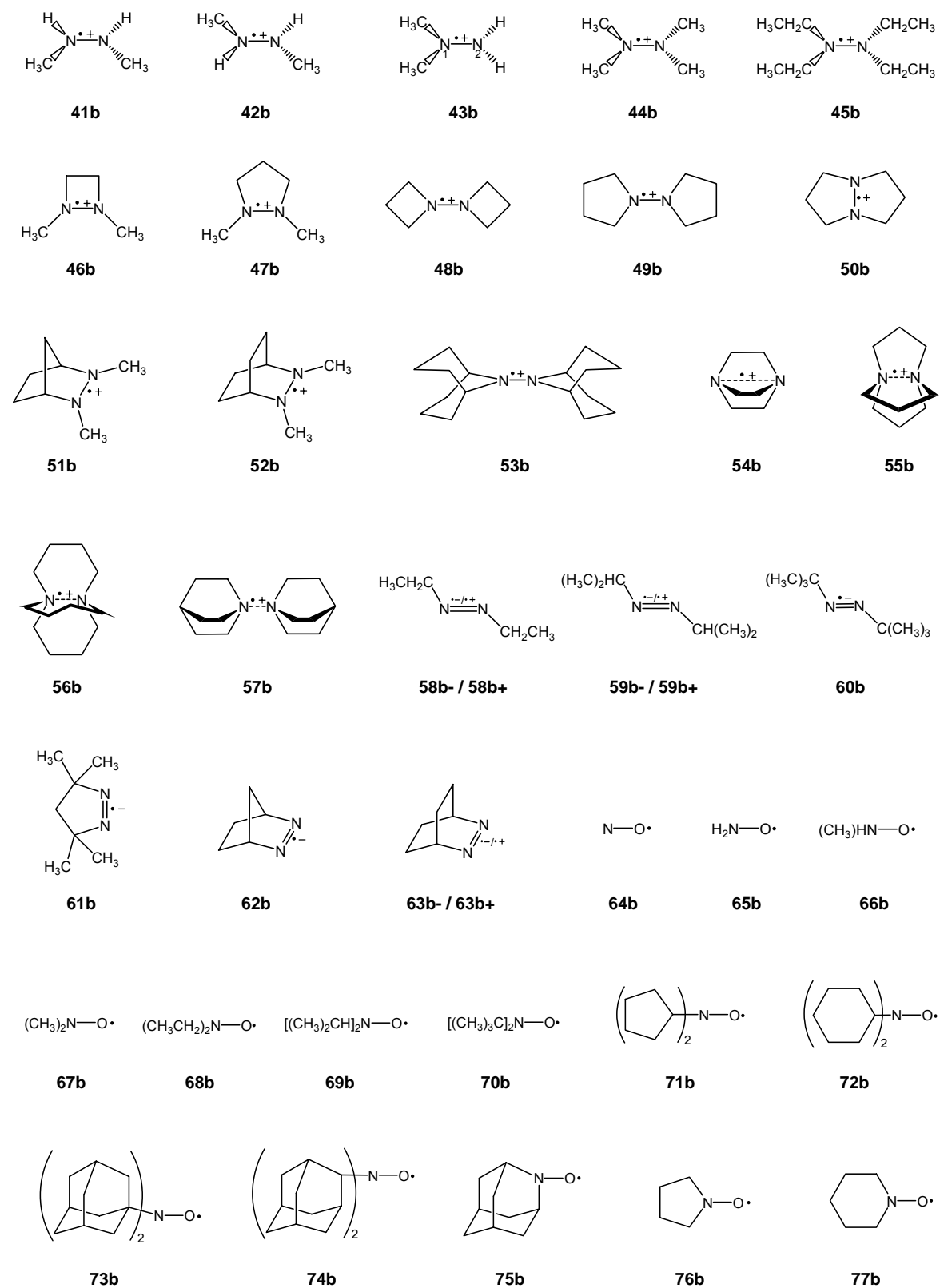


Figura 2.7. Estructuras de los radicales con núcleo ^{14}N (parte 2 de 3).

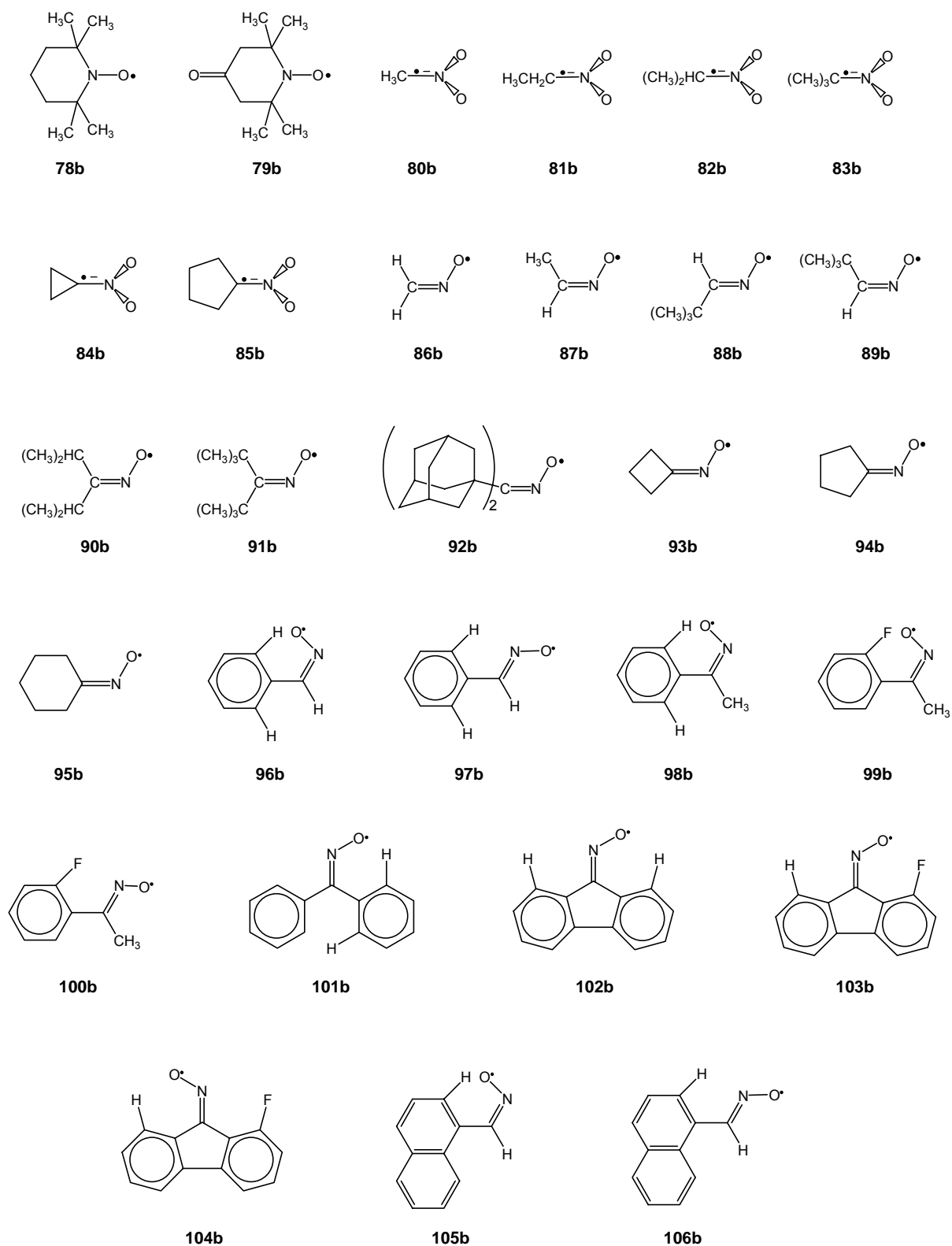


Figura 2.7. Estructuras de los radicales con núcleo ^{14}N (parte 3 de 3).

Tabla 2.5. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico (G) de los núcleos ^{14}N de los radicales de la Figura 2.7 calculadas con los siguientes esquemas: (A) B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*; (B) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*; (C) B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G*.

no.	núcleos	a_{iso} (teórica)			experimental		no.	núcleos	a_{iso} (teórica)			experimental	
		(A)	(B)	(C)	a_{iso}	ref			(A)	(B)	(C)	a_{iso}	ref
1b	^{14}N	4.8	2.7	3.6	3.51	[117]	52b	2^{14}N	12	9.3	10.1	13.9	[192]
2b	^{14}N	11.9	7.8	10.1	9.95	[103]	53b	2^{14}N	12.4	10	10.8	13.3	[194]
3b	^{14}N	15.2	10.6	12.5	14.78 ^a	[125]	54b	2^{14}N	16.6	17	17.1	16.96	[195]
4b	^{14}N	14.8	10.4	12.1	14.27	[125]	55b	2^{14}N	11.7	10.1	10.9	14.7	[196]
5b	^{14}N	15	10.7	12.5	14.31	[125]	56b	2^{14}N	29.8	30.8	30.8	35.9	[197]
6b	^{14}N	13	8.5	10.7	12.52	[123]	57b	2^{14}N	29.9	31.9	31.8	38.7	[198]
7b	^{14}N	14.8	9.9	11.8	13.99	[123]	58b-	2^{14}N	8.1	5.8	6.6	7.75	[199]
8b	^{14}N	15.4	10.6	12.4	14.3	[171]	58b+	2^{14}N	13.9	11.3	12.1	21	[200]
9b	^{14}N	18.7	13.3	15	19.6 ^a	[112,113]	59b-	2^{14}N	8.6	6.2	6.7	8	[199]
10b	^{14}N	17.3	12.8	14.3	19.28	[172]	59b+	2^{14}N	12.6	10.2	10.9	20	[200]
11b	^{14}N	18.4	14	15.6	20.7	[173]	60b	2^{14}N	8.9	6.4	7.2	8.24	[201]
12b	^{14}N	17.1	12.6	14.1	18.65	[172]	61b	2^{14}N	9.5	7.1	7.4	9.23	[202]
13b	^{14}N	18.4	14.2	15.7	20.8	[128]	62b	2^{14}N	9.1	6.5	6.9	8.55	[202]
14b	^{14}N	15.6	11.7	13	18.58	[172]	63b-	2^{14}N	9.3	6.8	7.5	8.76	[202]
15b	^{14}N	16.6	12.6	13.9	18.7	[172]	63b+	2^{14}N	31	34	33.1	31.4	[203,204]
16b	^{14}N	18.4	14.4	15.7	20.2	[174]	64b	^{14}N	6.5	4.7	6.6	10.6	[205]
17b	^{14}N	18.7	14.7	16.1	20.2	[174]	65b	^{14}N	12.8	10.4	11.1	11.9 ^a	[206]
18b	^{14}N	13.2	10.3	11.4	20.1	[175]	66b	^{14}N	13.3	11.1	11.9	13.8	[206]
19b	^{14}N	17.5	13	14.4	19.1	[176]	67b	^{14}N	15	13	14	15.2	[206]
20b	^{14}N	17	12.5	14	20	[171]	68b	^{14}N	14.8	12.6	13.6	16.7	[207]
21b	^{14}N	17.5	13.8	15.1	19.5	[177]	69b	^{14}N	12.3	10	11.1	15.9	[207]
22b	^{14}N	26.8	25.8	26.7	30.2	[178]	70b	^{14}N	13.9	11.8	12.7	16.2	[208]
23b	^{14}N	22	20.5	21.4	25.1	[178]	71b	^{14}N	13.3	10.9	11.9	14.9	[209]
24b	^{14}N	19.3	17.4	18.3	21.6	[178]	72b	^{14}N	10.7	8.3	9.4	14.4	[210]
25b	^{14}N	17.2	13.5	14.8	19.2	[174]	73b	^{14}N	13.6	11.4	12.3	15.2	[211]
26b	^{14}N	20.9	18.3	19.5	25	[179]	74b	^{14}N	14.1	11.5	12.5	14.1	[212]
27b	^{14}N	10	6.2	8.3	9.8	[180]	75b	^{14}N	17.6	16.7	17.1	19.75 ^a	[213]
28b	^{14}N	10.3	6.3	8.3	10.2	[181]	76b	^{14}N	10.1	7.7	8.9	16.6	[214]
29b	^{14}N	10.8	6.5	8.4	9.6	[180]	77b	^{14}N	17.1	15.9	16.8	16.9	[215]
30b	^{14}N	10.8	6.6	8.5	11.3	[182]	78b	^{14}N	14.1	12	12.9	16.15	[216]
31b	^{14}N	11	6.7	8.6	10	[183]	79b	^{14}N	14.2	12	12.9	14.45	[217]
32b	$^{14}\text{N}_1$	29.1	33.7	32.4	28	[184]	80b	^{14}N	25.3	23.2	23.8	25.55	[218]
33b	$^{14}\text{N}_1$	30.5	35	33.6	28	[184]	81b	^{14}N	24.8	22.3	22.6	25.97 ^a	[219]
34b	$^{14}\text{N}_1$	12	8.5	10.3	8.8 ^b	[185]	82b	^{14}N	24.8	22	22	25.4	[220]
	$^{14}\text{N}_2$	12.6	10.9	11.1	11.7 ^b		83b	^{14}N	27.5	25.6	26.2	26.59	[219]
35b	$^{14}\text{N}_1$	11.1	7.3	8.7	9.6	[186]	84b	^{14}N	22.3	19.7	20.2	23.8	[220]
	$^{14}\text{N}_2$	12.4	11	11.7	11.49		85b	^{14}N	24	21.3	21.6	27	[221]
36b	$^{14}\text{N}_1$	11.3	7.5	8.7	9.58	[186]	86b	^{14}N	30	29.8	30.1	33.3	[119]
	$^{14}\text{N}_2$	11.6	10	10.6	11.14		87b	^{14}N	31.3	31.5	31.7	32.5	[222]
37b	$^{14}\text{N}_1$	9.8	7.5	8.7	9.95	[186]	88b	^{14}N	28.8	28.7	29.1	30.5	[223]
	$^{14}\text{N}_2$	11.3	7.9	8.7	11.66		89b	^{14}N	30.5	30.3	30.5	32.2	[223]
38b	$^{14}\text{N}_1$	12.5	8.9	10.3	11.7	[187]	90b	^{14}N	30.3	29.6	29.8	30.7	[224]
	$^{14}\text{N}_2$	11.2	9.4	9.9	10.5		91b	^{14}N	30.8	30.9	31.1	31.32	[225]
39b	$^{14}\text{N}_1$	10.9	7.2	8.5	10.6	[188]	92b	^{14}N	30.5	30.7	31	31.14	[225]
	$^{14}\text{N}_2$	7.9	6.1	7	10.6		93b	^{14}N	28	28	28.3	31.6	[224]
40b	2^{14}N	12	8.8	9.8	11.6	[189]	94b	^{14}N	29.9	29.5	29.7	32.2	[224]
41b	2^{14}N	12.2	9.2	10.1	14.7	[190]	95b	^{14}N	30.5	30.6	30.8	30.7	[224]
42b	2^{14}N	12.5	9.6	10.5	13.03	[190]	96b	^{14}N	31.5	31.8	31.9	32.6	[226]
43b	$^{14}\text{N}_1$	15.7	12.7	13.9	16.05 ^b	[191]	97b	^{14}N	28.6	28.7	29.1	30	[226]
	$^{14}\text{N}_2$	10.8	8.1	8.7	9.69 ^b		98b	^{14}N	31.2	31.5	31.6	31.6	[227]
44b	2^{14}N	12.4	9.5	10.4	13.38	[191]	99b	^{14}N	31	30.8	30.9	31.95	[223]
45b	2^{14}N	11.1	8.4	9.3	13.15	[192]	100b	^{14}N	30.3	30.7	31	32	[223]
46b	2^{14}N	13.2	10.5	11.3	15	[193]	101b	^{14}N	31.5	31.9	32.1	31.5	[227]
47b	2^{14}N	12.5	9.7	10.6	15	[192]	102b	^{14}N	30.3	30.8	31	30.85	[228]
48b	2^{14}N	13.2	10.7	11.5	14.8	[192]	103b	^{14}N	30	30.1	30.4	31.1	[228]
49b	2^{14}N	11.4	8.6	9.5	12.9	[192,193]	104b	^{14}N	32.1	33	33.1	32.6	[228]
50b	2^{14}N	16.5	14.8	15.5	17.6	[192,193]	105b	^{14}N	32.2	32.5	32.6	32.4	[223]
51b	2^{14}N	15	13.3	14	16	[192]	106b	^{14}N	29	29.2	29.6	31	[223]

^a Datos experimentales asignados con signo negativo.

^b La asignación de las a_{iso} experimentales se ha intercambiado teniendo en cuenta los cálculos de este trabajo.

experimentales se les ha asignado signo negativo (radicales **3b**, **9b**, **65b**, **75b** y **81b**); sin embargo, los cálculos predicen signo positivo para todas las $a_{iso}(^{14}\text{N})$

Los datos procedentes de estos cálculos se analizaron de forma global, mediante el correspondiente análisis de regresión, para los tres niveles computacionales empleados en el estudio. En las Figuras 2.8 a 2.10 se representan las a_{iso} de los núcleos de nitrógeno calculadas con el funcional B3LYP y las bases 6-31G*, TZVP y EPR-III, respectivamente, frente al correspondiente valor experimental (en valor absoluto). En cada figura se han representado los puntos correspondientes a las constantes, su ajuste lineal (línea roja continua) y la recta correspondiente al ajuste ideal (línea negra punteada). El comportamiento general es el mismo para los tres conjuntos de base, la mayoría de los puntos se encuentra debajo de la bisectriz, es decir, los valores experimentales son mayores que los predichos por los cálculos teóricos.

Los resultados del análisis de regresión se resumen en la Tabla 2.6. El rango de valores y los coeficientes de correlación son muy similares para los tres casos. Las pendientes correspondientes a las bases TZVP y EPR-III son próximas a la unidad, mientras que la de la base 6-31G* es ~ 0.91 . Sin embargo, las ordenadas en el origen son mayores y negativas para las dos bases más grandes y próximas a cero para la de

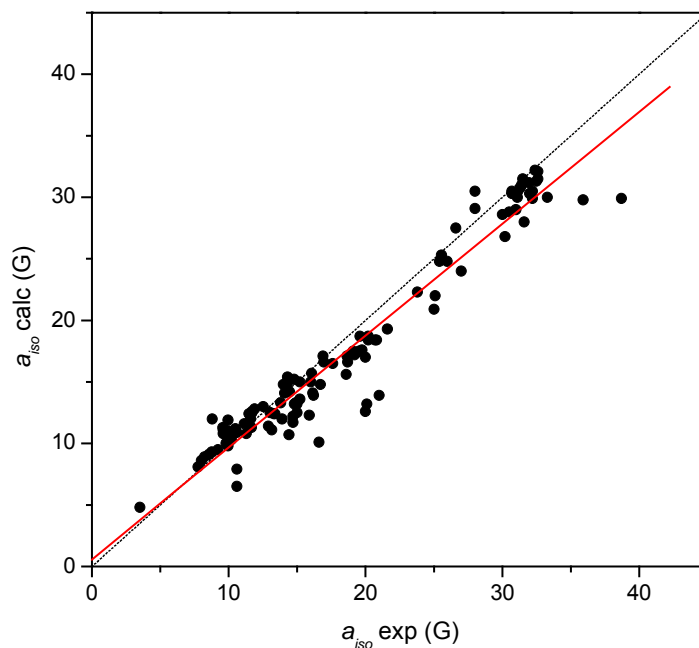


Figura 2.8. Representación de las a_{iso} teóricas frente a las experimentales de los núcleos ^{14}N de los radicales de la Figura 2.7, calculados con B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*.

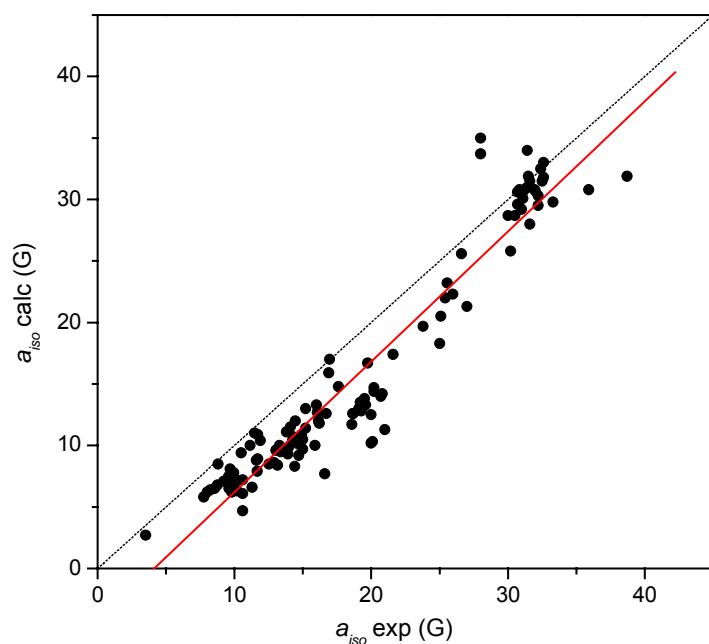


Figura 2.9. Representación de las a_{iso} teóricas frente a las experimentales de los núcleos ^{14}N de los radicales de la Figura 2.7, calculados con B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*.

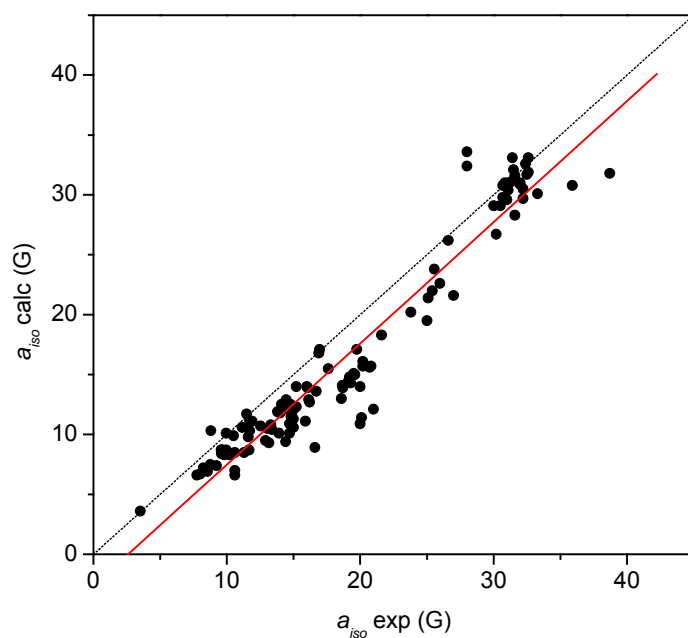


Figura 2.10. Representación de las a_{iso} teóricas frente a las experimentales de los núcleos ^{14}N de los radicales de la Figura 2.7, calculados con B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G*.

Tabla 2.6. Análisis de regresión lineal para las predicciones de a_{iso} (G) de los núcleos ^{14}N de los radicales de la Figura 2.7. El número de puntos considerado (N) es 116 en los tres casos.

Esquema del cálculo	R^2	pendiente	ordenada origen	MAD	rango	rango/MAD
B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*	0.9414	0.9090	0.58072	1.67	27	16
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	0.9209	1.0591	-4.37185	3.53	32	9
B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G*	0.9301	1.0117	-2.62692	2.67	30	11

menor tamaño. Los valores de rango/MAD indican que el mejor ajuste corresponde al caso en que se utiliza la base 6-31G* y que la base TZVP no es conveniente para predecir a_{iso} de núcleos de nitrógeno.

2.2.3. Elementos de la Tercera Fila de la Tabla Periódica

2.2.3.1. Detalles de los cálculos

En los apartados anteriores se ha estudiado el comportamiento de varios funcionales híbridos con diferentes conjuntos de base para el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de núcleos de las dos primeras filas de la Tabla Periódica. Como conclusiones principales cabe destacar que el funcional B3LYP junto con la base EPR-III constituyen la combinación más adecuada, y que el conjunto de base TZVP es una buena alternativa para el caso de sistemas de gran tamaño donde la EPR-III puede resultar inapropiada ya que implica un elevado tiempo de computación. El conjunto de base EPR-III sólo ha sido parametrizado, hasta el momento, para los núcleos H, Li, Be, B, C, N, O y F. Por lo tanto, no se puede aplicar a núcleos de la tercera fila. Esto implica que hay que comprobar si el esquema computacional alternativo B3LYP/TZVP también da buenos resultados para estos elementos o si hay que utilizar otro más adecuado.

Se han realizado pocos análisis para el caso de los núcleos de la tercera fila. Para el núcleo ^{29}Si , no se ha hecho hasta el momento ningún estudio proponiendo un esquema de cálculo para obtener a_{iso} . Sólo en unos pocos artículos^[229-231] es posible encontrar valores teóricos de constantes para algunos radicales específicos o pequeños grupos de radicales con silicio. El estudio más importante para el núcleo ^{33}S fue llevado a cabo por Kaszynski.^[232] En este caso, se comparan 13 $a_{iso}(^{33}\text{S})$ obtenidas con B3LYP y las bases 6-31G* y cc-pVDZ con datos experimentales. No obstante, no se dan los valores calculados de las constantes explícitamente sino que son tratados como un conjunto global en un análisis de regresión. Nguyen *et al.*^[17,65] y Cramer *et al.*^[48,233] estudiaron

radicales con núcleo de ^{31}P . Estos trabajos constituyen el análisis más grande de comparación entre datos teóricos y experimentales para este núcleo. En el primer trabajo se comparan 24 $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ experimentales de pequeños radicales con fósforo, con las calculadas empleando los funcionales B3LYP y B3PW91 con los conjuntos de base TZVP, TZVP', TZVP'' y IGLO-III, y optimizando la geometría con B3LYP/6-311G(d,p) o B3PW91/6-311G(d,p). Los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento de ^{31}P son razonablemente precisos. Para el radical más pequeño de fósforo, $\text{PH}_2\cdot$, Nguyen *et al.* llevaron a cabo cálculos *ab initio* y DFT con el fin de hacer una investigación comparativa. Concluyen que el uso de geometrías UMP2/6-311G(d,p) o QCISD/6-311G(d,p) aumenta la precisión de los valores de a_{iso} calculados con B3LYP considerablemente, pero sólo pueden aplicarlo a sistemas pequeños. En el trabajo de Cramer se calculan las a_{iso} de 25 radicales fosforanilo que contienen cuatro núcleos diferentes, ^1H , ^{19}F , ^{31}P y ^{35}Cl , con tres niveles de teoría: UHF, PUHF y MP2, y se comparan las a_{iso} de ^{31}P con los datos experimentales disponibles. Llegan a la conclusión de que las predicciones teóricas más precisas se obtienen con MP2/6-311G**//UHF/6-311G**. Sin embargo, este tipo de cálculos presenta una alta contaminación de espín.

El estudio de la tercera fila se centró en tres núcleos: ^{29}Si , ^{31}P y ^{33}S , ya que, hasta la actualidad, la cantidad de datos experimentales disponibles para ^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al y ^{35}Cl no es suficiente para hacer un análisis estadístico fiable. Se consideró un conjunto de 75 especies paramagnéticas, cuyas constantes son bien conocidas, y de las cuales 25 contienen al menos un núcleo ^{29}Si ($I = 1/2$), otras 25 tienen uno o varios núcleos ^{31}P ($I = 1/2$) y las 25 restantes son compuestos con ^{33}S ($I = 3/2$). El conjunto en estudio comprende radicales neutros, aniones y cationes, localizados y conjugados, cuyas geometrías se representan en la Figura 2.11 (radicales con ^{29}Si), Figura 2.12 (radicales con ^{31}P), y Figura 2.13 (radicales que contienen ^{33}S). La optimización de geometría se llevó a cabo con el esquema B3LYP/6-31G* debido a su relativamente bajo coste computacional para las especies tan grandes aquí analizadas.

El funcional empleado en los cálculos de a_{iso} es también el B3LYP, combinado con las bases TZVP y cc-pVQZ. Se utilizó la base cc-pVTZ en vez de la cc-pVQZ cuando el tamaño de las especies era muy grande (radicales **10c** – **25c**, **20d** – **25d** y **13e** – **25e**).

En total, se analizaron 206 constantes de acoplamiento de las cuales 98 corresponden a ^1H , 25 a núcleos de la segunda fila, 77 a los núcleos ^{29}Si , ^{31}P y ^{33}S y 6 al núcleo de ^{35}Cl .

El análisis de resultados se hizo de la misma forma que en apartados precedentes.

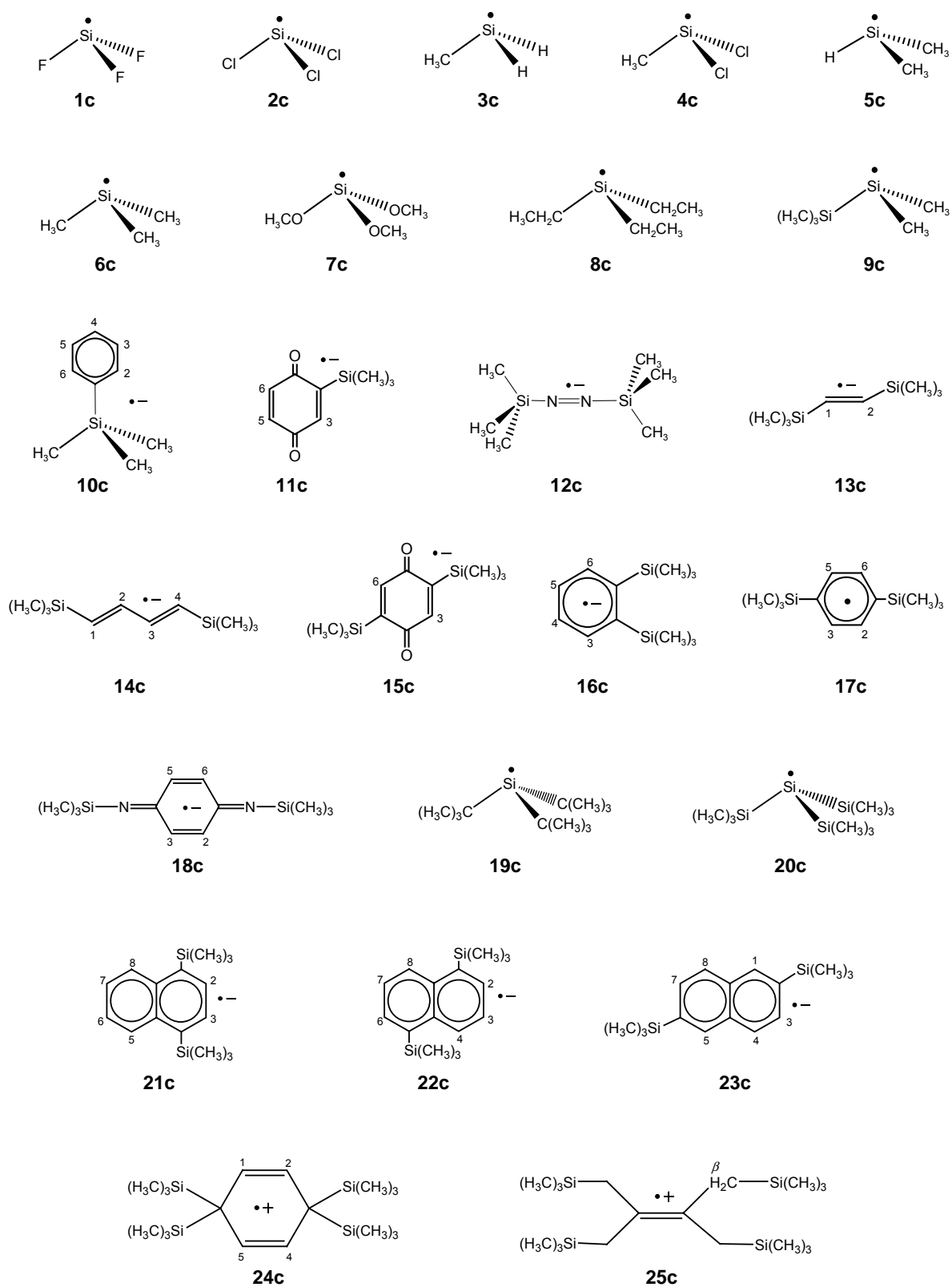


Figura 2.11. Estructuras de los radicales con núcleo ^{29}Si .

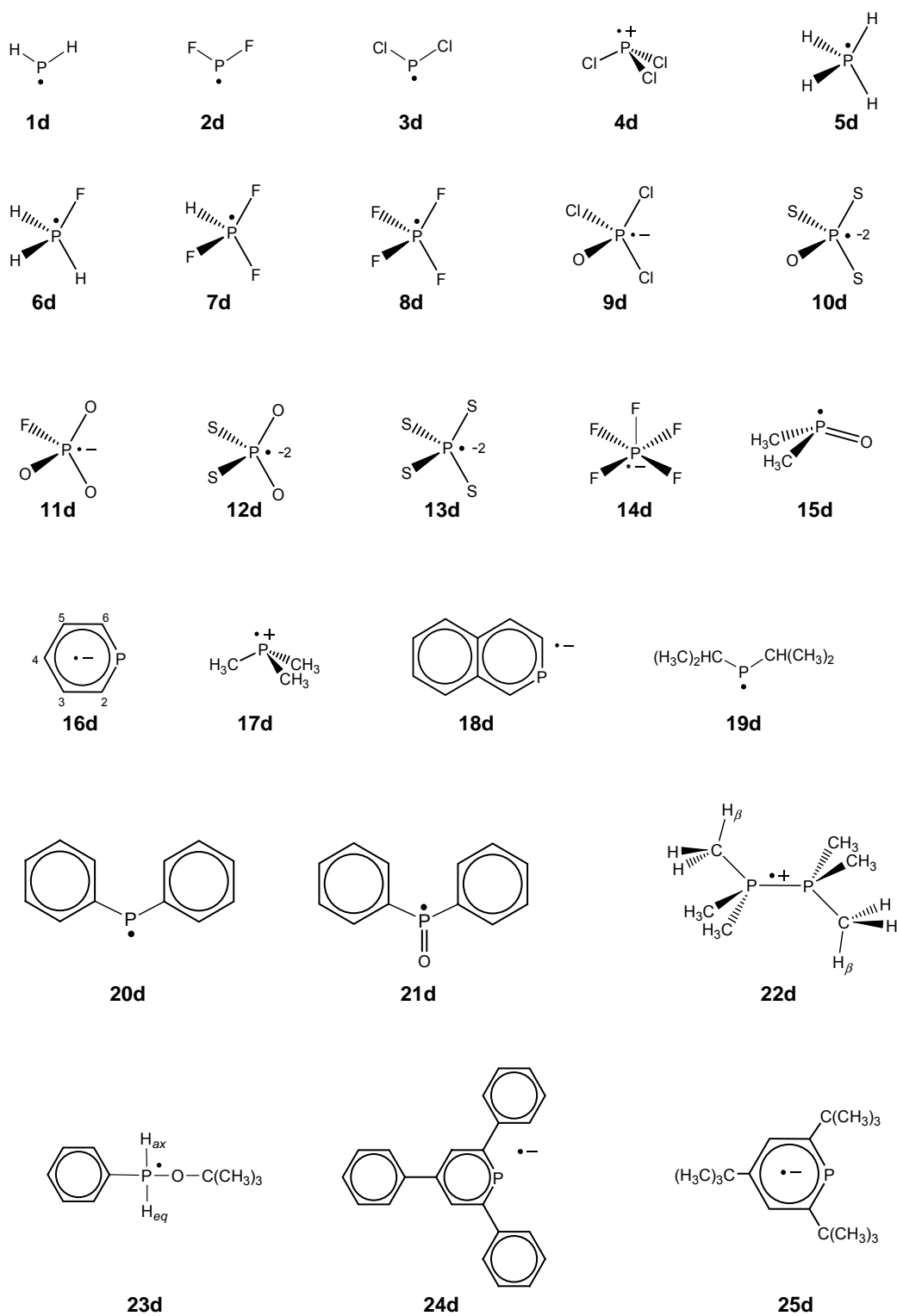
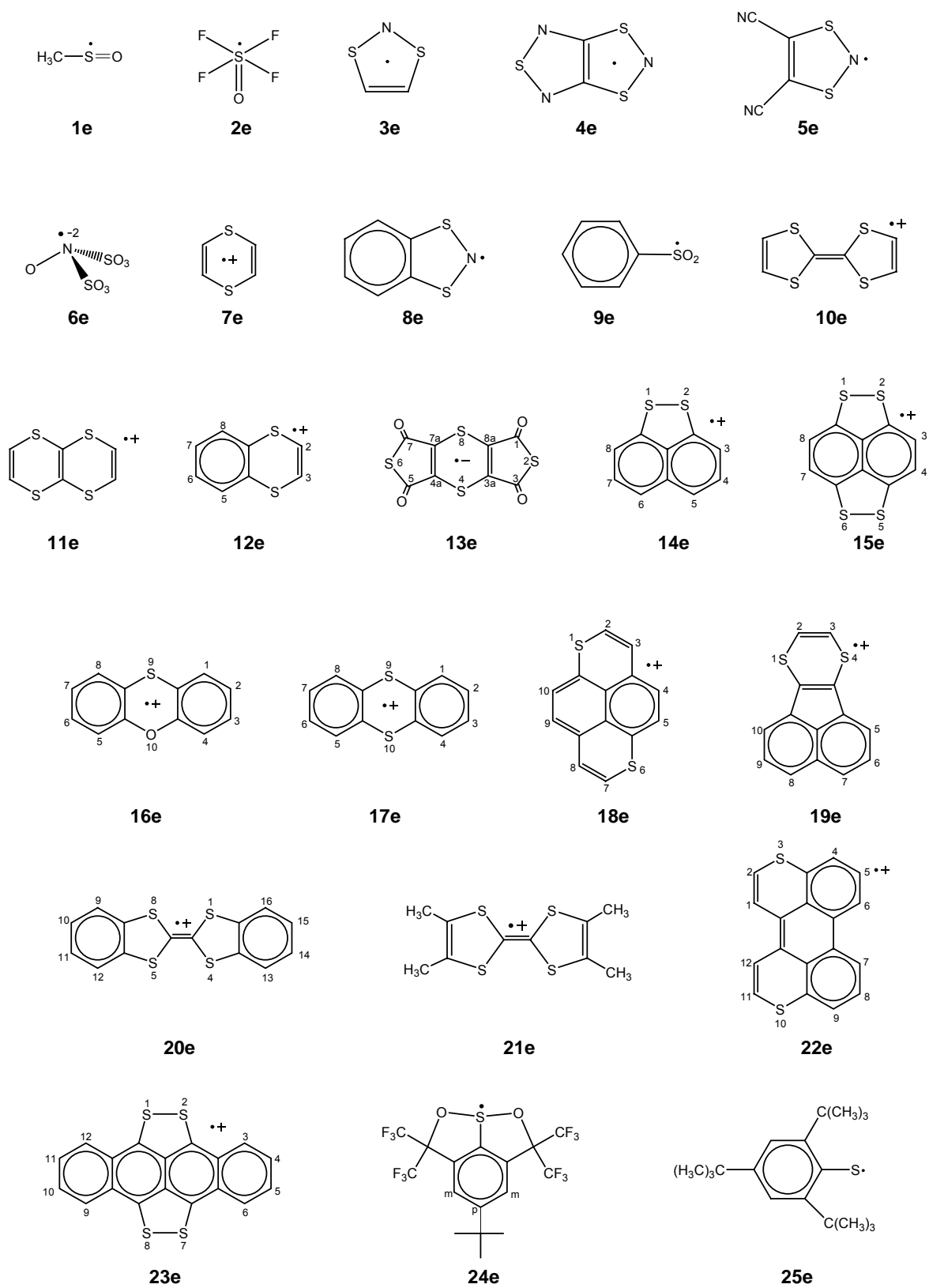


Figura 2.12. Estructuras de los radicales con núcleo ^{31}P .

Figura 2.13. Estructuras de los radicales con núcleo ^{33}S .

2.2.3.2. Resultados

En la Tabla Suplementaria 3 del Anexo II se muestran las energías de cada uno de los 75 radicales en su estado electrónico fundamental calculadas con el funcional B3LYP y las bases TZVP y cc-pVQZ (o cc-pVTZ en los casos anteriormente indicados).

Los valores de a_{iso} procedentes de los cálculos, junto con los correspondientes datos experimentales (en valor absoluto), aparecen en las Tablas 2.7, 2.8 y 2.9 para los radicales que contienen ^{29}Si , ^{31}P y ^{33}S , respectivamente. Además se comparan con los resultados disponibles de otros cálculos para aquellos radicales que habían sido estudiados previamente.

En la Figura 2.14 se representan los puntos correspondientes a los cálculos con las dos combinaciones analizadas frente a los datos experimentales, considerando todos los núcleos. La Figura 2.15 es una representación similar pero en la que se han considerado únicamente los núcleos ^{29}Si , ^{31}P y ^{33}S . En estas gráficas se muestran también la bisectriz (línea negra discontinua) y las pendientes de ambas regresiones lineales (línea roja para TZVP y azul para cc-pVQ(T)Z). Además, se ha ampliado la zona entre 0 y 25 Gauss para mayor claridad. Lo más destacable tras una observación general es la similitud de ambas gráficas, es decir, la tendencia es la misma para los tres núcleos estudiados de la tercera fila que para el resto de elementos analizados de las dos primeras.

Hay que destacar una particularidad de la Figura 2.14. Como puede verse en las ampliaciones interiores, hay un punto que está muy separado de la línea ideal, y que corresponde a la a_{iso} del núcleo ^{35}Cl del radical Cl_3P^+ (**4d**). Los valores obtenidos en los cálculos son 7.6 y 5.0 G para las bases TZVP y cc-pVQZ, respectivamente, muy lejos del valor experimental proporcionado por la referencia [254], que es 23.3 G. Para comprender el origen de esta discrepancia, se realizaron otros cálculos adicionales, como los mostrados en la Tabla 2.10. Se puede considerar que los valores obtenidos de la constante de acoplamiento del núcleo ^{31}P de este radical, aunque también están subestimados, son cercanos al dato experimental (833.5 G).^[254] Sin embargo, los valores de a_{iso} del núcleo ^{35}Cl están entre 4 y 7 G para todos los cálculos. Esta discrepancia podría ser debida a la interacción de este radical con la matriz usada en las medidas experimentales, como Cramer *et al.*^[233] sugirieron previamente. Además, la interacción del electrón desapareado con el gran cuadrupolo nuclear del núcleo ^{35}Cl puede dificultar la determinación precisa de las a_{iso} .^[288]

Tabla 2.7. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico (G) de los radicales con ^{29}Si (Figura 2.11), calculadas con: (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* (radicales **1c** – **9c**) o B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G* (radicales **10c** – **25c**). (C) Otros resultados teóricos.

nº	estado	núcleos	a_{iso} (teórica)			experimental	
			(A)	(B)	(C)	a_{iso}	ref.
1c	2A_1	^{29}Si	-457.1	-456.9	-501.9 ^a	498.0	[234]
		^{31}F	126.5	118.3	129.2	136.6	
2c	2A_1	^{29}Si	-391.8	-404.0	-416.1 ^a	416.0	[235]
		^{35}Cl	11.3	11.2	11.3	12.4	
3c	2A	^{29}Si	-162.7	-161.4	-184.2 ^b	181.0	[236] [237]
		^3H	8.3	8.3		8.0	
		^2H	14.4	15.6	6.0	11.8	
4c	$^2A'$	^{29}Si	-275.7	-280.7	-301.9 ^c	295.0	[235]
		^{35}Cl	9.2	8.9		10.5	
5c	2A	^{29}Si	-161.3	-160.2	-185.5 ^b	183.0	[237-239]
		^1H	18.2	19.6	10.3	17.0	
		^6H	7.5	7.4		7.2	
6c	$^2A'$	^{29}Si	-159.8	-158.7	-189.8 ^a	181.0	[236-239]
		^9H	6.5	6.5	5.5	6.3	
		^{29}Si	-303.0	-305.8		339.0	
7c	2A	^{29}Si	-145.5	-144.1		170.0	[240] [238,239]
		^6H	7.8	7.8		5.7	
		^9H	-0.2	-0.2		0.2	
9c	$^2A'$	^{29}Si	-121.1	-125.3	-147.9 ^c	137.0	[238]
		^6H	8.0	7.9		8.2	
		^9H	0.5	0.4		0.5	
10c	$^2A''$	^{29}Si	5.3	6.4		5.2	[241]
		$^1\text{H}_{2,6}$	-3.4	-3.2		2.7	
		$^1\text{H}_{3,5}$	-0.3	-0.2		1.1	
		$^1\text{H}_4$	-10.0	-9.8		8.1	
		^9H	0.4	0.4		0.3	
11c	$^2A''$	^{29}Si	1.5	1.6		1.5	[242]
		$^1\text{H}_3$	-3.1	-2.9		2.7	
		$^1\text{H}_5$	-2.1	-1.9		2.1	
		$^1\text{H}_6$	-2.1	-2.0		2.5	
		^{29}Si	6.8	7.5		7.0	
12c	2B_g	^{29}Si	5.0	3.5		6.3	[201]
		^{14}N					
13c	2B_g	^{29}Si	6.6	7.9		6.7	[241]
		$^1\text{H}_{1,2}$	-8.2	-7.8		7.5	
		^{18}H	0.3	0.3		0.4	
		$^{13}\text{C}_{1,2}$	3.4	-0.5		5.6	
		^{29}Si	6.1	6.6		5.7	
14c	2A_u	^{29}Si	-6.6	-6.3		6.7	[241]
		$^1\text{H}_{1,4}$	-3.2	-2.7		3.2	
		$^1\text{H}_{2,3}$	0.3	0.3		0.2	
		^{18}H	0.3	0.3		0.2	
15c	2B_g	^{29}Si	1.3	1.2		1.5	[242]
		$^1\text{H}_{3,6}$	-2.9	-2.7		2.8	
16c	2A	^{29}Si	5.0	5.8		4.5	[241]
		$^1\text{H}_{3,6}$	0.8	0.8		0.5	
		$^1\text{H}_{4,5}$	-5.9	-5.7		5.2	
		^{18}H	0.3	0.3		0.2	
		^{29}Si	5.8	6.7		6.2	
17c	2A_u	^{29}Si	0.3	0.3		0.3	[201,241-243]
		^{18}H	-1.9	-1.8		1.8	
		$^1\text{H}_{2,3,5,6}$	4.2	4.2		3.9	
18c	2A_2	^{29}Si	3.1	5.0		4.0	[201,242-244]
		^{14}N	-1.9	-1.8		2.0	
		$^1\text{H}_{2,3,5,6}$					

Tabla 2.7. (Continuación)

nº	estado	núcleos	a_{iso} (teórica)			experimental	
			(A)	(B)	(C)	a_{iso}	ref.
19c	2A_1	^{29}Si	-140.4	-143.0		163.0	[58]
20c	2A_1	^{29}Si	-62.8	-63.3	-73.2 ^c	64.0	[238,239,246]
		$^3^{29}\text{Si}$	4.0	3.4		7.1	
		^{27}H	0.4	0.4		0.4	
21c	2B_1	^{29}Si	5.2	5.4		4.6	[241]
		$^1\text{H}_{2,3}$	-2.3	-2.2		2.3	
		$^1\text{H}_{5,8}$	-3.4	-3.1		3.2	
		$^1\text{H}_{6,7}$	-1.2	-1.2		1.4	
22c	2B_g	^{29}Si	3.9	4.0		3.5	[241]
		$^1\text{H}_{2,6}$	-1.9	-1.9		2.1	
		$^1\text{H}_{3,7}$	-1.6	-1.6		1.7	
		$^1\text{H}_{4,8}$	-5.2	-4.9		4.7	
23c	2B_g	^{29}Si	2.9	3.3		2.7	[241]
		$^1\text{H}_{1,5}$	-4.8	-4.6		4.6	
		$^1\text{H}_{3,7}$	0.7	0.7		0.2	
		$^1\text{H}_{4,8}$	-4.8	-4.5		4.5	
24c	2A	^{29}Si	-18.7	-19.1		20.9	[247]
		$^4\text{H}_{1,2,4,5}$	-2.8	-2.6		3.0	
		^{36}H	0.3	0.3		0.2	
25c	2B_3	^{29}Si	-9.8	-10.0		12.5	[247]
		$^4\text{H}_\beta$	8.3	8.3		8.6	
		$^4\text{H}_{\beta'}$	7.2	7.1		7.3	
		^{36}H	0.4	0.4		0.3	

^aUMP2/DZP//UHF/DZP,^[229] donde DZP es un conjunto de base doble-zeta (DZ)^[248] aumentado con funciones de polarización (P).^[249] ^bUMP2/DZP//UHF/TZP,^[230] donde TZP es un conjunto de base triple-zeta (TZ)^[168,250] aumentado con funciones de polarización (P).^[249] ^cUMP2/DZP//UHF/TZP.^[231]

Los resultados del análisis de regresión se resumen en la Tabla 2.11. Este análisis se ha dividido en varios subconjuntos: *i*) En el primero consideramos todos los núcleos para los que hay constantes de acoplamiento experimentales disponibles (206 valores de a_{iso}); *ii*) en los tres subconjuntos siguientes se analizan los núcleos incluidos en las Tablas 2.7, 2.8 y 2.9, respectivamente; *iii*) a continuación se consideran otros tres correspondientes al análisis de los núcleos ^{29}Si , ^{31}P y ^{33}S de forma individual; *iv*) el último subconjunto incluye estos tres núcleos de la tercera fila de forma conjunta.

En general, ambos esquemas computacionales, B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* y B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G*, conducen a valores de a_{iso} razonablemente próximos a los experimentales. Todos los valores de R^2 son superiores a 0.99.

Si analizamos todos los núcleos de manera global observamos que el ajuste lineal es mejor para la base cc-pVQ(T)Z que para la TZVP, aunque la mejora no justifica el gran aumento de tiempo computacional, especialmente para el caso de sistemas de gran tamaño.

Tabla 2.8. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico (G) de los radicales con ^{31}P (Figura 2.12), calculadas con: (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* (radicales **1d** – **19d**) o B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G* (radicales **20d** – **25d**). (C) Otros resultados teóricos.

nº	estado	núcleos	a_{iso} (teórica)			experimental	
			(A)	(B)	(C)	a_{iso}	Ref.
1d	2B_1	^{31}P	76.9	60.2	97.4 ^a	77.4	[251]
2d	2B_1	^2H	-13.3	-13.0	-17.2	17.5	[252]
		^{31}P	96.9	72.1	89.0 ^b	84.8	
3d	2B_1	^{19}F	29.8	19.6	11.6	32.6	[253]
		^{31}P	61.8	56.4	71.8 ^c	68.3	
4d	2A_1	^{35}Cl	3.3	2.6	0.7	0.4	[254]
		^{31}P	720.6	761.1	763.3 ^d	833.5	
5d	2A_1	^{35}Cl	7.6	5.0	6.8	23.3	[255]
		^{31}P	479.5	487.8	499.9 ^d	519.3	
6d	$^2A'$	$^2\text{H}_{ax}$	192.6	195.7	179.1	198.7	[255]
		$^2\text{H}_{eq}$	-6.5	-6.8	-8.6	6.0	
		^{31}P	702.6	701.9	740.4 ^d	721.3	
		^{19}F	330.6	289.3	317.4	347.2	
7d	$^2A'$	$^1\text{H}_{ax}$	129.2	130.4	110.8	130.1	[255]
		$^2\text{H}_{eq}$	-11.6	-11.3	-15.0	12.6	
		^{31}P	931.5	954.6	1044.3 ^d	1030.8	
		$^{19}\text{F}_{ax}$	195.5	182.4	206.1	226.8	
8d	2A_1	$^{19}\text{F}_{eq}$	27.1	24.7	32.1	35.0	[255]
		^1H	32.8	36.5	25.1	38.5	
		^{31}P	1203.3	1241.8	1341.7 ^d	1330	
		$^{19}\text{F}_{ax}$	240.7	227.4	252.6	291	
9d	$^2A'$	$^{19}\text{F}_{eq}$	51.8	50.7	48.8	60.0	[256]
		^{31}P	1248.5	1314.2	1537.8 ^d	1371	
		$^{35}\text{Cl}_{ax}$	26.3	26.7	31.9	40	
		$^{35}\text{Cl}_{eq}$	26.4	26.8	38.3	20	
10d	$^2A''$	^{31}P	-12.5	-8.7	-17.0 ^d	13.5	[257]
11d	$^2A''$	^{31}P	-47.8	-41.9	-38.2 ^d	39.1	[258]
		^{19}F	-12.8	-10.7	-9.1	8.0	
12d	2A_2	^{31}P	-20.0	-11.9	-18.1 ^d	16.8	[257]
13d	2A_2	^{31}P	-16.1	-11.2	-21.7 ^d	14.7	[257]
14d	2A_1	^{31}P	1262.3	1290.5	1364.7 ^d	1328.2	[259]
		$^{19}\text{F}_{eq}$	182.2	172.7	175.5	206.6	
15d	$^2A'$	^{31}P	302.2	319.5	413.7 ^d	375	[260]
16d	2B_1	^6H	4.2	4.5	4.7	5.6	[261]
		^{31}P	32.6	31.1		35.6	
		$^1\text{H}_{2,6}$	-4.1	-4.1		-3.7	
		$^1\text{H}_4$	-8.2	-8.0		-7.6	
17d	2A_1	$^{13}\text{C}_4$	9.3	7.2		12.0	[262]
		^{31}P	322.1	322.2	394.7 ^d	393.3	
		^9H	12.4	12.4	10.6		
18d	$^2A'$	^{31}P	469.1	475.2		484	[263]
		^1H	170.2	172.1		182	
19d	$^2A''$	^{31}P	22.4	19.8		23.6	[264]
20d	2B_1	^{31}P	61.9	70.0		78.7	[265]
21d	2A	^{31}P	297.3	312.9		361.6	[266]
22d	2A_u	^{23}P	439.5	459.2		482	[267]
		$^2\text{H}_\beta$	19.5	19.3		~20 ^e	
23d	2A	^{31}P	508.7	530.4		557	[268]
		$^1\text{H}_{ax}$	119.5	118.8		126.5	
		$^1\text{H}_{eq}$	-10.6	-10.5		10.2	
24d	2B_1	^{31}P	31.0	38.9		33.1	[269]
25d	$^2A''$	^{31}P	20.0	29.6		29.4	[261]

^aUQCISD/usp6-311+G(2df,p) aplicado a P//UQCISD/6-311G(d,p).^[17] ^bUQCISD/6-311+G(2df,p)//UQCISD/6-311G(d,p).^[17] ^cUQCISD/6-311+G(2d,p)//UQCISD/6-311G(d,p).^[17] ^dMP2/6-311G**//MP2/6-31G**.^[233] ^eLas medidas experimentales^[267] demuestran que sólo dos de los 18 H_β presentan acoplamiento hiperfino. En los cálculos llevados a cabo en este trabajo, se han considerado dos posibles conformaciones: eclipsada y alternada; la alternada es energéticamente más favorable y proporciona sólo dos valores de a_{iso} para los protones, en muy buen acuerdo con los datos experimentales.

Tabla 2.9. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico (G) de los radicales con ^{33}S (Figura 2.13), calculadas con: (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* (radicales **1e** – **12e**) o B3LYP/cc-pVTZ// B3LYP/6-31G* (radicales **13e** – **25e**). (C) Otros resultados teóricos.

nº	estado	nucleos	a_{iso} (teórica)			experimental	
			(A)	(B)	(C)	a_{iso}	Ref.
1e	$^2\text{A}''$	^{33}S	7.8	7.5		8.0	[270]
		^3H	8.6	10.0		11.6	
2e	$^2\text{A}_1$	^{33}S	314.3	335.7		362.6	[271]
		^{19}F	136.4	135.2		189.5	
3e	$^2\text{B}_1$	^{33}S	3.4	3.2		4.2	[272]
		^{14}N	8.3	6.6	3.3 ^a	10.7	
4e	$^2\text{B}_1$	^2H	-1.2	-1.1	-0.7	1.4	
		^{33}S	2.2	2.1		3.3	[273]
		^{14}N	8.5	6.8		11.2	
5e	$^2\text{B}_1$	^{14}N	0.6	0.5		0.8	
		^{33}S	3.4	3.1		4.4	[274]
		^{14}N	8.9	7.0		12.1	
6e	$^2\text{B}_1$	^{33}S	-2.1	-2.0		1.25	[275]
		^{14}N	10.6	9.0		13.0	
7e	$^2\text{B}_{3u}$	^{33}S	7.9	7.1		9.8	[276]
		^4H	-3.0	-2.9		2.8	
8e	$^2\text{B}_1$	^{33}S	3.1	2.7		3.9	[272]
		^{14}N	8.7	6.9		11.0	
		^4H	-0.6	-0.5		0.6	
9e	$^2\text{A}'$	^{33}S	61.2	65.8		83.2	[277]
		$^2\text{H}_o$	1.0	1.0		1.1	[278]
		$^2\text{H}_m$	0.5	0.5		0.3	
		$^1\text{H}_p$	0.4	-0.4		0.5	
10e	$^2\text{B}_{3u}$	^{33}S	3.5	3.2		4.3	[279]
		^4H	-1.3	-1.2		1.3	
		$^{13}\text{C}_{1,2}$	1.6	1.0		2.9	
		^{33}S	3.5	3.1		4.2	[280]
11e	$^2\text{A}_1$	^4H	-1.2	-1.1		0.3	
		^{33}S	7.6	6.4		9.4	[276]
12e	$^2\text{B}_1$	$^1\text{H}_{2,3}$	-3.1	-3.0		3.3	
		$^1\text{H}_{5,8}$	<0.1	<0.1		0.2	
		$^1\text{H}_{6,7}$	-1.2	-1.2		1.1	
		$^{33}\text{S}_{2,6}$	-0.8	-0.8		0.8	[281]
		$^{33}\text{S}_{4,8}$	-1.0	-1.1		1.4	
		$^{13}\text{C}_{1,3,5,7}$	-2.3	-2.5		2.0	
		$^{13}\text{C}_{3a,4a,7a,8a}$	2.9	1.0		4.1	
14e	$^2\text{A}_2$	^4O	-2.2	-1.4		3.6	
		^{33}S	5.2	5.9		7.2	[282]
		$^1\text{H}_{3,8}$	-4.0	-3.8		4.6	
		$^1\text{H}_{4,7}$	1.0	1.0		1.0	
		$^1\text{H}_{5,6}$	-5.4	-5.0		5.5	
15e	$^2\text{A}_u$	$^{33}\text{S}_{1,2,5,6}$	3.6	4.2		4.4	[282]
		$^1\text{H}_{3,4,7,8}$	-1.3	-1.2		1.5	
16e	$^2\text{B}_1$	^{33}S	8.4	9.3		11.9	[276]
		$^1\text{H}_{1,8}$	-0.1	-0.1		0.6	
		$^1\text{H}_{2,7}$	-1.3	-1.2		1.0	
		$^1\text{H}_{3,6}$	-1.8	-1.8		2.1	
		$^1\text{H}_{4,5}$	0.3	0.3		0.3	
		^{33}S	7.1	7.8		9.2	[276]
17e	$^2\text{A}_1$	$^1\text{H}_{1,4,5,8}$	0.1	<0.1		0.1	
		$^1\text{H}_{2,3,6,7}$	-1.3	-1.2		1.3	

Tabla 2.9. (Continuación)

nº	estado	núcleos	a_{iso} (teórica)			experimental	
			(A)	(B)	(C)	a_{iso}	Ref.
18e	2A_u	$2^{33}S$	4.4	5.0		5.3	[283]
		$^1H_{2,7}$	-2.1	-1.9		1.8	
		$^1H_{3,8}$	-1.1	-1.1		1.3	
		$^1H_{5,10}$	-1.5	-1.4		1.7	
		$^1H_{4,9}$	-1.1	-1.0		1.3	
19e	2B_1	$^{33}S_{1,4}$	6.2	6.9		8.3	[284]
		$^1H_{2,3}$	-1.9	-1.7		-2.1	
		$^1H_{5,10}$	-0.3	-0.3		-0.3	
		$^1H_{7,8}$	-0.7	-0.7		-0.5	
		$4^{33}S$	3.3	3.7		4.1	
20e	2A_1	$^1H_{10,11,14,15}$	-0.5	-0.5		0.5	[279] ^b
		$^1H_{9,12,13,16}$	-0.1	-0.1		0.2	
		$4^{33}S$	3.2	3.6		4.0	
21e	$^2B_{1u}$	12^1H	0.9	0.8		0.7	[279]
22e	2A_2	$4^{33}S$	2.4	2.9		3.4	[282]
		$^1H_{4,5,10,11}$	-0.5	-0.4		0.6	
		$^1H_{3,6,9,12}$	-0.7	-0.7		0.6	
23e	$^2A''$	^{33}S	11.0	12.7		15.7	[285]
		2^1H_m	0.7	0.6			
		9^1H	0.1	0.1			
		$12^{19}F$	0.7	0.6			
24e	2B_1	$2^{33}S$	4.1	4.5		4.6	[283] ^b
		$^1H_{1,12}$	-0.8	-0.7		0.9	
		$^1H_{2,11}$	-2.6	-2.5		2.5	
		$^1H_{5,8}$	-0.7	-0.6		0.7	
		$^1H_{4,9}$	-0.2	-0.2		0.3	
25e	$^2A'$	$^1H_{6,7}$	-0.8	-0.8		0.9	[286]
		^{33}S	16.8	15.2		14.8	

^aB3LYP/6-31G(df,p)//B3LYP/6-31G(d).^[287] ^bSe ha realizado una nueva asignación de las a_{iso} experimentales teniendo en cuenta los resultados de este trabajo.

Cuando comparamos los datos relativos a los núcleos que constituyen cada tipo de compuestos, vemos que el mejor valor de las a_{iso} se obtiene para los radicales de azufre porque la relación rango/MAD es mayor (158 con TZVP y 173 con cc-pVQ(T)Z) que para los compuestos de silicio (128 para ambas bases) y de fósforo (60 y 69, respectivamente).

Cada uno de los tres núcleos por separado, ^{29}Si , ^{31}P o ^{33}S , se comporta de manera similar a como lo hacen los conjuntos de todos los núcleos de cada tipo de compuestos, es decir, los mejores valores de a_{iso} teóricos se dan para el núcleo ^{33}S y los peores para el ^{31}P , para ambos conjuntos de bases.

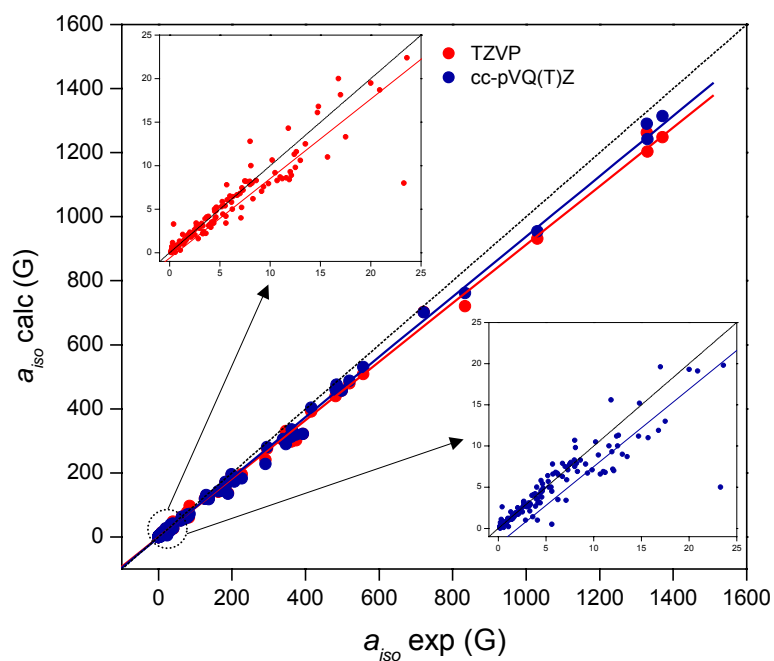


Figura 2.14. a_{iso} de todos los núcleos de los radicales de las Figuras 2.11, 2.12 y 2.13, calculadas con B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* y B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G*. En el interior se muestra la región 0 - 25 G ampliada.

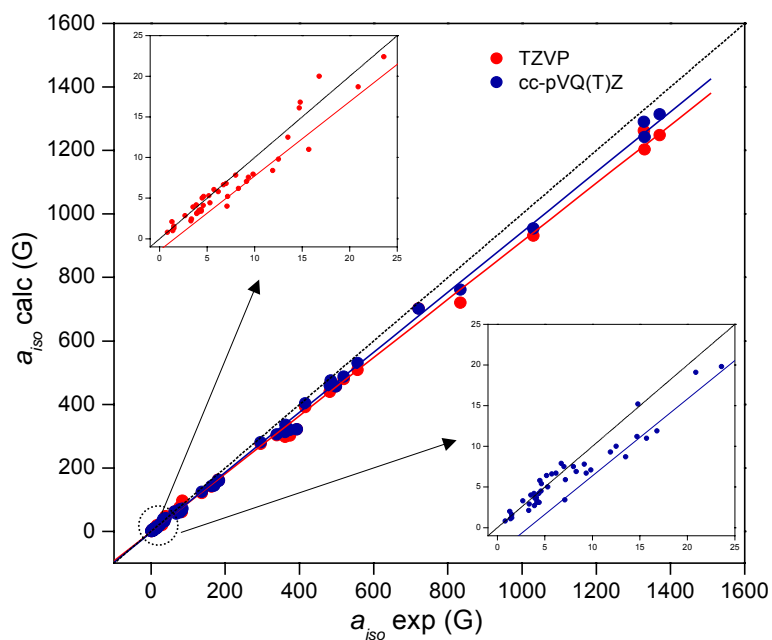


Figura 2.15. a_{iso} de los núcleos ^{29}Si , ^{31}P y ^{33}S de los radicales de las Figuras 2.11, 2.12 y 2.13, calculadas con B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* y B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G*. En el interior se muestra la región 0 - 25 G ampliada.

Tabla 2.10. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico del radical Cl_3P^+ (**4d**), calculadas a distintos niveles de teoría.

Nivel de cálculo	a_{iso} (G) ^a	
	³¹ P	³⁵ Cl
UQCISD/6-311G(d,p)//UMP2/6-311G(d,p)	767.5	6.7
MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311G(d,p)	803.7	4.2
MP2/6-311G(d,p)//MP2/6-311G(d,p)	802.9	4.1

$a_{iso} \text{ exp } (^{31}\text{P}) = 833.5 \text{ G}$, $a_{iso} \text{ exp } (^{35}\text{Cl}) = 23.3 \text{ G}$.^[254]

Tabla 2.11. Análisis de regresión sobre la predicción de a_{iso} (G) de los radicales de las Figuras 2.11, 2.12 y 2.13.

	N	R ²	pendiente	ordenada origen	MAD	rango	rango/MAD
(A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*							
Todos los núcleos	206	0.9990	0.913	-0.61	8.2	1371	167
Todos los núcleos de la Tabla 2.7	75	0.9995	0.913	0.09	3.9	498	128
Todos los núcleos de la Tabla 2.8	52	0.9988	0.916	-1.31	23.4	1371	60
Todos los núcleos de la Tabla 2.9	79	0.9969	0.832	-0.21	2.3	363	158
Núcleo ²⁹ Si	26	0.9989	0.925	-0.79	9.9	498	50
Núcleo ³¹ P	25	0.9986	0.917	-2.32	38.6	1358	35
Núcleo ³³ S	26	0.9993	0.862	-0.54	3.9	363	93
Núcleos ²⁹ Si, ³¹ P y ³³ S	77	0.9990	0.915	-1.42	18.9	1371	73
(B) B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G*							
Todos los núcleos	206	0.9990	0.940	-1.90	7.2	1371	190
Todos los núcleos de la Tabla 2.7	75	0.9991	0.922	-0.04	3.9	498	128
Todos los núcleos de la Tabla 2.8	52	0.9989	0.948	-6.34	19.8	1371	69
Todos los núcleos de la Tabla 2.9	79	0.9947	0.878	-0.56	2.1	363	173
Núcleo ²⁹ Si	26	0.9994	0.916	0.94	9.2	498	54
Núcleo ³¹ P	25	0.9991	0.952	-7.56	27.9	1358	49
Núcleo ³³ S	26	0.9994	0.922	-0.82	2.7	363	134
Núcleos ²⁹ Si, ³¹ P y ³³ S	77	0.9993	0.946	-3.06	14.2	1371	97

2.3. CONCLUSIONES

Se han comparado constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico calculadas mediante métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad con sus correspondientes valores experimentales. En total, se han analizado 234 radicales, de los cuales hay 439 valores de a_{iso} experimentales disponibles, correspondientes a 11 núcleos

diferentes de las tres primeras filas de la Tabla Periódica.

Los funcionales analizados son los híbridos B3LYP, B3P86 y B3PW91, y los conjuntos de base 6-31G*, TZVP, EPR-III y cc-pVQZ, que fueron seleccionados como los más adecuados entre un amplio conjunto gracias a un análisis prospectivo previo.

La teoría DFT proporciona valores fiables de las a_{iso} de estos radicales incluso con pequeños conjuntos de base. Aunque los tres funcionales probados dan valores similares, el B3LYP resulta el más adecuado para la predicción teórica de este parámetro.

La influencia de la base es más importante que la del funcional. La base EPR-III es excelente para el cálculo de a_{iso} , de hecho fue desarrollada con este fin, pero no ha sido parametrizada para núcleos de la tercera fila todavía. En el caso de radicales de gran tamaño, las bases 6-31G* y TZVP, más pequeñas, pueden ser una buena alternativa, ya que el tiempo de cálculo se reduce considerablemente sin que se pierda mucha precisión en los valores obtenidos. La base cc-pVQZ no es buena candidata para este tipo de cálculo, ya que otras bases de menor tamaño son capaces de proporcionar valores iguales o incluso más próximos a los experimentales.

Las mejores predicciones de forma global se obtienen con B3LYP/EPR-III, aunque la combinación del funcional B3LYP con el conjunto de base TZVP también ha resultado ser muy acertada para el cálculo de a_{iso} .

Se ha comprobado que las geometrías de estos radicales no son muy sensibles al tamaño de las bases usadas en su optimización, por lo que parece adecuado emplear la de menor tamaño, 6-31G*, ya que supone una reducción enorme en el tiempo computacional.

Por las razones expuestas, para los casos en que la base EPR-III no sea aplicable proponemos como alternativa el esquema computacional B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, capaz de predecir con elevado grado de fiabilidad constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico.

El núcleo de nitrógeno presenta un comportamiento especial. Sorprendentemente, el conjunto de base más adecuado para el cálculo de la constante de este núcleo es el más pequeño, 6-31G*, que proporciona resultados más cercanos a los experimentales que las bases TZVP o EPR-III. Según nuestro estudio, este hecho es debido a que la base 6-31G* tiene seis funciones d en vez de las cinco funciones d de los conjuntos de base TZVP y EPR-III. Para este núcleo, proponemos que tanto la optimización de geometría del radical como el cálculo de sus constantes de acoplamiento se realicen con B3LYP/6-31G*.

2.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carrington, A.; McLachlan, A. D. *Introduction to Magnetic Resonance*. Harper and Row: New York y J. Weatherhill Inc.: Tokyo, 1967.
- [2] Orton, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance*. Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1968.
- [3] Abraham, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*. Clarendon Press: Oxford (England), 1970.
- [4] Gerson, F. *High-Resolution ESR Spectroscopy*. Wiley: New York, 1970.
- [5] Atherton, N. M. *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood: New York, 1993.
- [6] Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*. Academic Press: New York, 1978.
- [7] Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed. Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [8] Mabbs, F. E.; Collison, D. *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*. Elsevier: Amsterdam, 1992.
- [9] Weil, J. A.; Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons Inc.: Hoboken (New Jersey), 2007.
- [10] Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- [11] Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 1006.
- [12] Engles, B.; Peyerimhoff, S. D. *Mol. Phys.* **1989**, 67, 583.
- [13] Miller, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 2829.
- [14] Chipman, D. M.; Carmichael, I.; Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4702.
- [15] Mattar, S. M.; Doleman, B. J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 216, 369.
- [16] Mattar, S. M.; Hamilton, W. D.; Kingston, C. T. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 271, 125.
- [17] Nguyen, M. T.; Creve, S.; Eriksson, L. A.; Vanquickenborne, L. G. *Mol. Phys.* **1997**, 91, 537.
- [18] Chipman, D. M. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4785.
- [19] Ellinger, Y.; Subra, R.; Berthier, G. *Nouv. J. Chim.* **1983**, 7, 375.
- [20] Glidewell, C. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, L81.
- [21] Janssen, R. A. J.; Buck, H. M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1984**, 110, 139.
- [22] Sekino, H.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 4225.
- [23] Davidson, E. R.; Feller, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5065.
- [24] Carmichael, I. *Chem. Phys.* **1987**, 116, 351.
- [25] Knight, L. B.; Earl, E.; Ligon, A. R.; Cobbranchi, D. P.; Woodward, J. R.; Bostick, J. M.; Smith, P.; Donovan, W. H. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, 204, 21.
- [26] Cramer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2439.
- [27] Cramer, C. J. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, 235, 243.
- [28] O'Malley, P. J.; MacFarlane, A. J. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1992**, 227, 293.
- [29] Barone, V.; Adamo, C.; Russo, N. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 212, 5.
- [30] Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V. G. *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications*. Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 2004.
- [31] Guerin-Ouler, D.; Sieiro, C.; Nicollin, C.; Lamy, C. *Mol. Phys.* **1977**, 34, 161.
- [32] Sieiro, C.; Sánchez, A.; Echavarren, A. *J. Mol. Struct.* **1981**, 77, 305.
- [33] Smeyers, Y. G.; Sieiro, C.; Sánchez, A. *J. Mol. Struct.* **1982**, 78, 113.
- [34] Sieiro, C.; Sánchez, A.; Lamy, C.; Crouigneau, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1982**, 1069.
- [35] Sieiro, C.; García de la Vega, J. M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1985**, 120, 383.
- [36] García de la Vega, J. M.; Sieiro, C.; Calle, P.; Lorenzo, N. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, 433, 329.
- [37] McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 460.
- [38] McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **1956**, 28, 1188.
- [39] Hückel, E. *Z. Physik*, **1931**, 70, 204.
- [40] Pariser, R.; Parr, R. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 466.
- [41] Pople, J. A. *Trans. Faraday Soc.* **1953**, 49, 1375.
- [42] Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
- [43] Barone, V. *Advances in Density Functional Methods*. World Scientific: Singapore, 1995.
- [44] O'Malley, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 797.

- [45] O'Malley, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 99.
- [46] O'Malley, P. J. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 6334.
- [47] Kaldor, U. *Phys. Rev.* **1968**, 176, 19.
- [48] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. Wiley: Chichester (England), 2002.
- [49] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [50] Čížek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256.
- [51] Čížek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, 14, 35.
- [52] Čížek, J.; Paldus, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, 5, 359.
- [53] Meckler, A.; *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1750.
- [54] Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [55] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, B864.
- [56] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [57] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [58] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [59] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [60] Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Eriksson, L. A.; Salahub, D. R. In *Theoretical and Computational Chemistry*; Seminario, J. M., Politzer, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1995; Vol. 2.
- [61] Batra, R.; Giese, B.; Spichty, M.; Gescheidt, G.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18371.
- [62] Janoschek, R. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1521.
- [63] Cohen, M. J.; Chong, D. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 234, 405.
- [64] Zakrassov, A.; Kaftory, M. *J. Solid State Chem.* **2002**, 75, 169.
- [65] Nguyen, M. T.; Creve, S.; Vanquickenborne, L. G. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 3174.
- [66] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [67] Hariharan, P.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- [68] Krishnan, R.; Binkley, J.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [69] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- [70] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939.
- [71] Wood, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1914.
- [72] Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1930.
- [73] Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 9790.
- [74] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040.
- [75] Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560.
- [76] Carmichael, I. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6833.
- [77] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, S. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [78] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [79] Stephens, M. J.; Aufray, J. P. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1329.
- [80] Knight, L. B., Jr.; Wise, M. B.; Davidson, E. R.; McMurchie, L. E. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 126.

- [81] Knight, L. B., Jr.; Brown, J. M., Jr.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1152.
- [82] Knight, L. B., Jr.; Wise, M. B.; Childers, A. G.; Davidson, E. R.; Daasch, W. R. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4198.
- [83] Klimo, V.; Tino, J. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 1777.
- [84] Steimle, T. C.; Woodward, D. R.; Brown, J. M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1276.
- [85] Eriksson, L. A.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5066.
- [86] Ubachs, W.; ter Meulen, J. J.; Dymamus, A. *Can. J. Phys.* **1984**, *62*, 1374.
- [87] Leopold, K. R.; Evenson, K. M.; Comben, E. R.; Brown, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *122*, 440.
- [88] Coxon, J. A.; Sastry, K. V. L. N.; Austin, J. A.; Levy, D. H. *Can. J. Phys.* **1979**, *57*, 619.
- [89] Gazzoli, G.; Esposito, C. D.; Favero, P. G.; Severi, G. *Nuovo Cimento* **1981**, *B61*, 243.
- [90] Knight, L. B., Jr.; Winiski, M.; Miller, W. P.; Arrington, C. A.; Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4468.
- [91] Brom, J. M., Jr.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5322.
- [92] Chipman, D. M. In *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*; Langhoff, S. R., Ed.; Kluwer: Amsterdam, 1995; p. 109.
- [93] Smith, G. R.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4592.
- [94] Austin, J. A.; Levy, D. H.; Gottlieb, C. A.; Radford, H. E. *J. Phys. Chem.* **1974**, *60*, 207.
- [95] Blake, G. A.; Sastry, K. V. L. N.; DeLucia, F. C. *J. Phys. Chem.* **1984**, *80*, 95.
- [96] Holmberg, R. J. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3255.
- [97] Cochran, E. L.; Adrian, F. J.; Bowers, V. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1661.
- [98] Staikova, M.; Peric, M.; Engels, B.; Peyerimhoff, S. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *166*, 423.
- [99] Adrian, F. J.; Kim, B. F.; Bohandy, J. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1804.
- [100] Barnes, C. E.; Brown, J. M.; Carrington, A.; Pinkstone, J.; Sears, T. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *72*, 86.
- [101] Saito, S.; Endo, Y.; Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* **1983**, *98*, 138.
- [102] Knight, L. B.; Steadman, J. J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5940.
- [103] Hills, G. W.; Cook, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *94*, 456.
- [104] Lund, A.; Thuomas, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *44*, 569.
- [105] Morton, J. R. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 533.
- [106] Chipman, D. J. *J. Phys. Chem.* **1983**, *78*, 3112.
- [107] Fessenden, R. W.; Schuler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2704.
- [108] Graham, W. R. M.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1516.
- [109] Yamamoto, S.; Saito, S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4157.
- [110] Knight, L. B., Jr.; Steadman, J. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1018.
- [111] Mikami, E. H.; Saito, S.; Yamamoto, S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3415.
- [112] Knight, L. B., Jr.; Steadman, J. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1750.
- [113] Knight, L. B., Jr. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 313.
- [114] Carmichael, I. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5734.
- [115] Cochran, E. I.; Adrian, F. J.; Bowers, V. A. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 213.
- [116] Ellinger, Y.; Rassat, A.; Subra, R.; Berthier, G. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1.
- [117] Fischer, H. Z. *Naturforsch.* **1965**, *20A*, 428.
- [118] Shimokoshi, K.; Fujisawa, J.; Kakamura, K.; Sato, S.; Shida, T. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *99*, 483.
- [119] McDowell, C. A.; Farmer, J. B.; Gardner, C. L.; Gerry, M. C. L.; Raghunathan, P. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2448.
- [120] Jaszewski, A. R.; Jezierska, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 136.
- [121] Hatano, K.; Shimamoto, N.; Katsu, T.; Fujita, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 4.
- [122] Edlund, O.; Lund, O.; Nilsson, A. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 749.
- [123] Danen, W. C.; Kensler, T. T. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2247.
- [124] Johnston, L. J.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2343.
- [125] Danen, W. C.; Kensler, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5235.
- [126] Levy, D. H.; Myers, R. J. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1062.
- [127] Zemel, H.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1419.
- [128] Eastland, G. W.; Ramakrishna-Rao, D. N.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1551.
- [129] Symons, M. C. R. *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 393.
- [130] Kubodera, H.; Shida, T.; Shimokoshi, K. *J. Phys. Chem.* **1981**, *65*, 2583.

- [131] Ihrig, A. M.; Jones, P. R.; Jung, I. N.; Lyold, R. V.; Marshall, J. L.; Wood, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4477.
- [132] Krusic, P. J.; Koshi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7155.
- [133] Della, E. W.; Elsey, G. M.; Head, N. J.; Walton, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1589.
- [134] Kasai, P. H.; Clark, P. A.; Whipple, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2640.
- [135] Morihashi, K.; Kometani, H.; Takahashi, O.; Toga, H.; Kikuchi, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1473.
- [136] Fernández, B.; Jørgensen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 463.
- [137] Nakatsuji, H.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2053.
- [138] Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *59*, 362.
- [139] Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *67*, 329.
- [140] Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
- [141] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *53*, 2823.
- [142] Fernández, B.; Jørgensen, P.; McCullough, E. A., Jr.; Simons, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5995.
- [143] Perera, S. A.; Watts, J. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1425.
- [144] Fernández, B. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 635.
- [145] Jensen, P.; Bunker, P. R.; Hoy, A. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5370.
- [146] Grein, F. *Chem. Phys.* **2004**, *296*, 71.
- [147] Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10666.
- [148] Barone, V.; Grand, A.; Minichino, C.; Subra, R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6787.
- [149] Funken, K.; Engels, B.; Peyerimhoff, S. D.; Grein, F. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 180.
- [150] Eriksson, L. A.; Wang, J.; Boyd, R. J.; Lunell, S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 792.
- [151] Hinchliffe, A. *J. Mol. Struct.* **1980**, *67*, 101.
- [152] Suter, H. U.; Engels, B. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2938.
- [153] Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *493*, 145.
- [154] Huang, M. B.; Wang, Z. X. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8953.
- [155] Nakatsuji, H.; Izawa, M. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6205.
- [156] Barone, V.; Minichino, C.; Faucher, H.; Subra, R. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 324.
- [157] Hinchliffe, A. *J. Mol. Struct.* **1975**, *27*, 329.
- [158] Meijere, de A.; Wenck, H.; Zöllner, S.; Merstetter, P.; Arnold, A.; Gerson, F.; Schreiner, P. R.; Bläser, D.; Gleiter, R.; Kozhushkov, S. I. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5382.
- [159] Desclaux, J. P. *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 331.
- [160] Hibbert, A. *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 1217.
- [161] Glass, R.; Hibbert, A. *J. Phys. B* **1978**, *11*, 2257.
- [162] Engels, B.; Peyerimhoff, S. D.; Davidson, E. R. *Mol. Phys.* **1987**, *62*, 109.
- [163] Engels, B.; Peyerimhoff, S. D. *J. Phys. B* **1988**, *21*, 3459.
- [164] Knight, L. B.; Johannessen, K. D.; Cobranchi, D. C.; Earl, E. A.; Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 885.
- [165] Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7580.
- [166] Bauslicher, C. W., Jr.; Langhoff, S. R.; Partridge, H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2985.
- [167] Bauslicher, C. W. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 518.
- [168] Chipman, D. M. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 475.
- [169] Carmichael, I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 190.
- [170] Holloway, H. H.; Lüscher, E.; Novick, R. *Phys. Rev. A* **1962**, *126*, 2109.
- [171] Shiotani, M.; Sjöquist, L.; Lund, A.; Lunell, S.; Eriksson, L.; Huang, M. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8081.
- [172] Danen, W. C.; Rickard, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3254.
- [173] Fessenden, R. W.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2857.
- [174] Meijere, de A.; Chaplinski, V.; Gerson, F.; Merstetter, P.; Haselbach, E. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6951.
- [175] Meijere, de A.; Chaplinski, V.; Winsel, H.; Kusnetzov, M. A.; Rademacher, P.; Boese, R.; Haumann, T.; Schleyer, P. V. R.; Zywiets, T.; Jiao, H.; Merstetter, P.; Gerson, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2430.
- [176] Qin, X. Z.; Williams, F. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2292.
- [177] Nelsen, S. F.; Kessel, C. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 490.
- [178] Danen, W. C.; Rickard, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2303.

- [179] Gerson, F.; Mersttetter, P.; Mascal, M.; Next, N. M. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1749.
- [180] Cooper, J. W.; Roberts, B. P.; Winter, J. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 320.
- [181] Neta, P. J.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3362.
- [182] Hudson, R. F.; Record, K. A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 539.
- [183] Hudson, R. F.; Lawson, A. J.; Record, K. A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 488.
- [184] Rao, D. N. R.; Eastland, G. W.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 727.
- [185] Malatesta, V.; Lindsay, D. L.; Horswill, E. C.; Ingold, K. U. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 864.
- [186] Malatesta, V.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6110.
- [187] Lunazzi, L.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5558.
- [188] Wood, D. E.; Wood, C. A.; Lathan, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9278.
- [189] Falle, H. R. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1703.
- [190] Smith, P.; Stevens, R. D.; Kaba, R. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2048.
- [191] Nelsen, S. F.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4930.
- [192] Nelsen, S. F.; Weisman, G. R.; Hintz, P. J.; Olp, D. M.; Fahey, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2916.
- [193] Nelsen, S. F.; Peacock, V. E.; Weissman, G. R.; Landis, M. E.; Spencer, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2806.
- [194] Gerson, F.; Lopez, J.; Akaba, R.; Nelsen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6716.
- [195] McKinney, T. M.; Geske, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3013.
- [196] Alder, R. W.; Sessions, R. B.; Mellor, J. M.; Raulin, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 747.
- [197] Kirste, B.; Alder, R. W.; Sessions, R. B.; Bock, M.; Kurreck, H.; Nelsen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2635.
- [198] Dinnocenzo, J. P.; Banach, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 971.
- [199] Sustmann, R.; Sauer, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1248.
- [200] Rhodes, C. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3215.
- [201] Krynitz, U.; Gerson, F.; Wiberg, N.; Veith, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 755.
- [202] Ess, C. H.; Gerson, F.; Adam, W. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 2078.
- [203] Williams, F.; Guo, Q. X.; Petillo, P. A.; Nelsen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7887.
- [204] Gerson, F.; Qin, X. Z. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1498.
- [205] Beringer, F. R.; Castle, J. G. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 1954.
- [206] Adams, J. Q.; Niksic, S. W.; Thomas, J. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 654.
- [207] Hudson, A.; Hussein, H. A. *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1299.
- [208] Lemaire, H.; Marechal, Y.; Ramasseul, R.; Rassat, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 372.
- [209] Wajer, T. A. J.; Mackor, A.; de Boer, T. J.; van Voorst, J. D. W. *Tetrahedron* **1967**, *32*, 4021.
- [210] Wajer, T. A. J.; Mackor, A.; de Boer, T. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 568.
- [211] Morat, C.; Rassat, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 893.
- [212] Kayen, A. H. M.; de Boer, K.; de Boer, T. J.; van Voorst, J. D. W. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, 1.
- [213] Dupeyre, M.; Rassat, A. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1501.
- [214] Hudson, A.; Hussein, H. A. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1346.
- [215] Rolfe, R. E.; Sales, K. D.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1171.
- [216] Aurich, H. G.; Hahn, K.; Stork, K.; Weiss, W. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 969.
- [217] Hayat, H.; Silver, B. L. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 72.
- [218] Eiben, K.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3387.
- [219] Gilbert, B. C.; Trenwith, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1973**, 2010.
- [220] Prokov'ev, A.; Chibrikov, V. M.; Yuzhakova, A.; Kostyanovskii, R. G. *Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1966**, 1105.
- [221] Mulvey, D.; Waters, W. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 666.
- [222] Thomas, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1446.
- [223] Gilbert, B. C.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 123.
- [224] Brokenshire, J. L.; Roberts, J. R.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7040.
- [225] Ingold, K. U.; Brownstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1817.
- [226] Gilbert, B. C.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc. B* **1966**, 722.
- [227] Gilbert, B. C.; Malatesta, V.; Norman, R. O. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3290.
- [228] Gilbert, B. C.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc. B* **1967**, 981.

- [229] Guerra, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11926.
- [230] Guerra, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 251.
- [231] Guerra, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1817.
- [232] Kaszynski, P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7615.
- [233] Cramer, C. J.; Lim, M. H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5024.
- [234] Merritt, M. V.; Fessenden, R. W. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2353.
- [235] Hesse, C.; Leray, N.; Roncin, J. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 749.
- [236] Sharp, J. H. S.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3084.
- [237] Krusic, P. J.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3938.
- [238] Bennett, S. W.; Eaborn, C.; Hudson, A.; Jackson, R. A.; Root, K. D. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 348.
- [239] Cooper, J.; Hudson, A.; Jackson, R. A. *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 209.
- [240] Johnson, K. M.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1111.
- [241] Gerson, F.; Heinzer, J.; Bock, H.; Alt, H.; Seidl, H. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 707.
- [242] Gerson, F.; Krynitz, U.; Bock, H. *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2512.
- [243] Alt, H.; Bock, H.; Gerson, F.; Heinzer, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 941.
- [244] Gerson, F.; Krynitz, U.; Bock, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 767.
- [245] Chatgililoglu, C. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1229.
- [246] Chatgililoglu, C.; Rossini, S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 298.
- [247] Bock, H.; Kaim, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4429.
- [248] Dunning, T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3. Plenum Press: New York, 1976.
- [249] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [250] McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [251] Davies, P. B.; Russell, D. K.; Thrush, B. A. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *44*, 421.
- [252] Nelson, W.; Jackel, G.; Gordy, W. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 4572.
- [253] Bonazzola, L.; Michaut, J. P.; Roncin, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4829.
- [254] Aagaard, O. M.; Waal, B. F. M. D.; Cabbolet, M. J. T. F.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 614.
- [255] Colussi, A. J.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2004.
- [256] Mishra, S. P.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 139.
- [257] Picone, R. F.; Raynor, J. B.; Ward, T. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 392.
- [258] Begum, A.; Subramanian, S.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1323.
- [259] Boate, A. R.; Colussi, A. J.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 135.
- [260] Begum, A.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, *69*, 43.
- [261] Gerson, F.; Plattner, G.; Ashe, A. J., III; Maerkl, G. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 601.
- [262] Janssen, R. A. J.; Aagaard, O. M.; van der Woerd, M. J.; Buck, H. M. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 127.
- [263] Nishikida, K.; Williams, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5462.
- [264] Jongsma, C.; de Graaf, H. G.; Bickelhaupt, B. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1267.
- [265] Fullam, B. W.; Mishra, S. P.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2145.
- [266] Roberts, B. P.; Singh, K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 31.
- [267] Iwaizumi, M.; Kishi, T.; Watari, F.; Isobe, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3483.
- [268] Davies, A. G.; Parrot, M. J.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 973.
- [269] Gerson, F.; Merstetter, P.; Pfenninger, S.; Maerkl, G. *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 384.
- [270] Nishikida, K.; Williams, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4781.
- [271] Christe, K. O.; Dixon, D. A.; Goldberg, I. B.; Schack, C. J.; Walther, B. W.; Wang, J. T.; Williams, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1129.
- [272] Preston, K. F.; Sandall, J. P. B.; Sutcliffe, L. H. *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 755.
- [273] Wolmershauser, G.; Johann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 920.
- [274] Wolmershauser, G.; Kraft, G. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 881.
- [275] Windle, J. J.; Wiersema, A. K. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1139.
- [276] Sullivan, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3618.
- [277] Geoffroy, M.; Lucken, E. A. C. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2719.
- [278] Davies, A. G.; Roberts, B. P.; Sanderson, B. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 626.
- [279] Cavara, L.; Gerson, F.; Cowan, D. O.; Lerstrup, K. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 141.
- [280] Bock, H.; Roth, B.; Lakshikanthan, M. V.; Cava, M. P. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1984**, *21*,

67.

- [281] Gerson, F.; Wydler, C.; Kluge, F. *J. Magn. Reson.* **1977**, 26, 271.
- [282] Bramwell, F. B.; Haddon, R. C.; Wudl, F.; Kaplan, M. L.; Marshall, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4612.
- [283] Gerson, F.; Gescheidt, G.; Knöbel, J.; Murata, I.; Nakasuji, K. *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 2065.
- [284] Bryce, M. R.; Lay, A. K.; Chesney, A.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Buser, U.; Gerson, F.; Merstetter, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1999**, 755.
- [285] Perkins, C. W.; Clakson, R. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3206.
- [286] Rundel, W.; Scheffler, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 220.
- [287] Mattar, S. B. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 545.
- [288] Janssen, R. A. J.; Buck, H. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132, 459.

3

Estructura y Dinámica del Radical Metacrílico en Propagación

3. Estructura y Dinámica del Radical Metacrílico en Propagación

3.1. INTRODUCCIÓN

La Resonancia Paramagnética Electrónica es una de las técnicas más útiles para el estudio de las propiedades estructurales y procesos dinámicos de radicales en disolución.^[1-4] El carácter local de las interacciones magnéticas responsables del espectro de EPR hace que éste sea tremendamente sensible a los cambios en la estructura geométrica y electrónica. Por otra parte, gracias a su escala de tiempo de respuesta (nanosegundos), los experimentos de EPR también pueden ser muy sensibles a los detalles de la dinámica rotacional e interna. Especialmente en el llamado *régimen de movimiento lento*, es decir, cuando los movimientos internos y la respuesta del espectrómetro de EPR se producen en escalas de tiempo comparables, las líneas espectrales toman una forma compleja que depende de la dinámica a nivel microscópico.^[5-12] De todo esto se deduce que es posible extraer mucha información sobre la estructura y dinámica del radical en estudio a partir de sus espectros de EPR, por lo que es muy importante establecer la metodología adecuada para realizar un análisis detallado de los mismos.

3.1.1. Mecanismo de la Polimerización Radical de Metacrilatos

Una de las formas más habituales de polimerización de metacrilatos es la que tiene lugar por vía radical. El mecanismo básico de las reacciones de homopolimerización radical, tal y como hoy lo conocemos, fue diseñado en los años 40 y 50^[13,14] y está constituido por las etapas de iniciación, propagación y terminación, esquematizadas en la Figura 3.1. La iniciación consiste en la generación de radicales primarios ($P\cdot$) como consecuencia de la homólisis de moléculas de un agente iniciador (I) por un proceso térmico, fotoquímico, etc. Estos radicales primarios son capaces de unirse al doble enlace $C=C$ del monómero, de manera que se genera una especie radical que a su vez puede adicionar nuevas moléculas de monómero, dando lugar al radical polimérico en propagación. Finalmente, el proceso termina por combinación o desproporción entre dos especies radicales o bien por algún tipo de reacción de transferencia (al disolvente, al iniciador, etc.), generando cadenas macromoleculares de polimetacrilato.

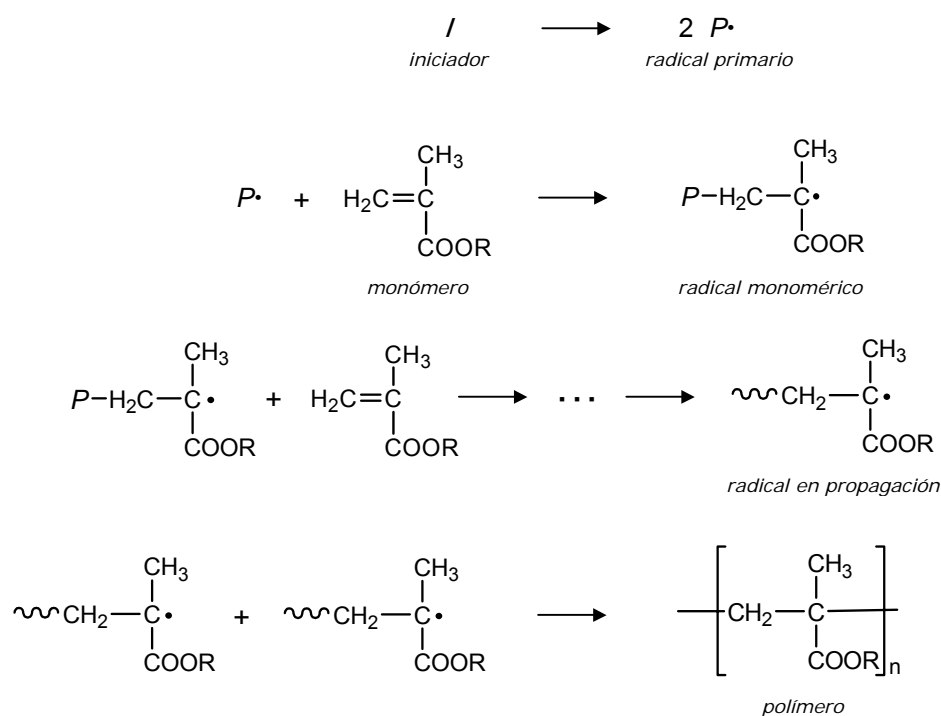


Figura 3.1. Esquema de la polimerización radical de metacrilatos.

En las últimas décadas, la espectroscopía de EPR se ha aplicado ampliamente al estudio de la polimerización por radicales libres.^[15-19] La posibilidad de registrar espectros a cada instante de la reacción permite obtener no sólo información cualitativa de la cinética sino también valores cuantitativos de los parámetros que controlan la misma. Además, el análisis del número, intensidad y forma de las líneas de los espectros puede revelar información muy valiosa sobre la estructura y propiedades de los radicales en propagación y, en definitiva, también sobre la cinética de la reacción.

3.1.2. Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de Radicales Metacrílicos en Propagación

Aunque en principio puede parecer que el espectro de EPR correspondiente a los radicales en propagación es simple, tanto su origen como los cambios en la forma e intensidad de las líneas con el avance de la reacción y con la temperatura han constituido un tema de mucha controversia durante décadas.

El espectro de EPR de un radical metacrílico en propagación, como el esquematizado en la Figura 3.2, es el resultado de la interacción del electrón desapareado con los tres protones del grupo metilo en posición β (H_3), y los dos protones

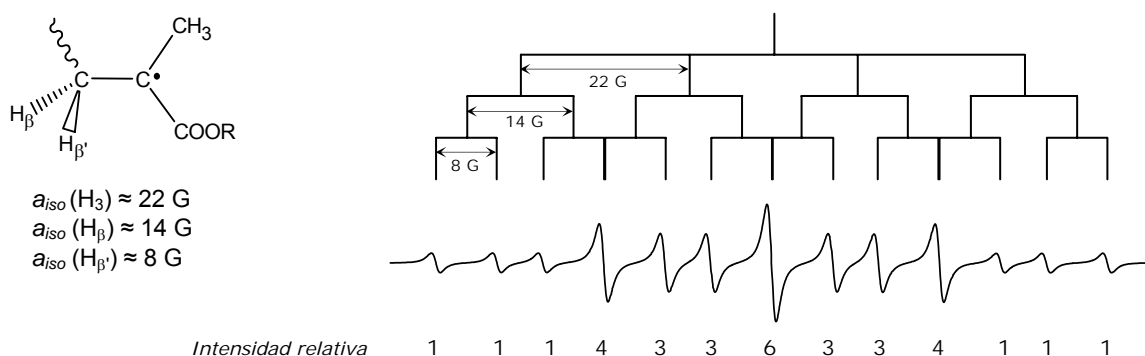


Figura 3.2. Esquema del espectro de EPR teórico de los radicales metacrílicos en propagación en régimen de movimiento rápido.

metilénicos (H_β y $H_{\beta'}$), fundamentalmente. En una primera aproximación, podemos considerar que el sistema se encuentra en el llamado *régimen de movimiento rápido*, es decir, los movimientos internos son más rápidos que el tiempo de respuesta de la técnica. En ese caso, el espectro debería constar de 16 líneas (un cuarteto de dobletes de dobletes), tal y como indica un análisis de primer orden utilizando la Teoría de Perturbaciones.^[1-4] Sin embargo, los espectros experimentales registrados en las primeras etapas de la polimerización generalmente constan de 13 líneas. Los valores de las constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico derivados de los espectros experimentales están en torno a 22, 14 y 8 G para los protones del grupo metilo, $a_{iso}(H_3)$, y los metilénicos, $a_{iso}(H_\beta)$ y $a_{iso}(H_{\beta'})$, respectivamente.^[20] Si la suma de las a_{iso} de los protones metilénicos es igual a la constante del H_3 , se producen tres solapamientos que hacen que el espectro conste de 13 líneas en vez de las 16 esperadas, como se puede ver en el esquema representado en la Figura 3.2, donde además se han indicado las intensidades relativas teóricas de dichas líneas.

Experimentalmente se observa que la forma de estos espectros muestra una evolución a medida que avanza la reacción, pasando del espectro de 13 líneas, característico de baja conversión y por tanto baja viscosidad, a un espectro de 9 líneas propio de sistemas con un medio de reacción altamente viscoso^[20,21] (Figura 3.3).

Tradicionalmente, las líneas de los espectros se han dividido en dos grupos, señalados en la Figura 3.3: *i*) un grupo de 5 líneas, a las que es habitual referirse como líneas externas, cuya posición e intensidad relativa permanece invariante con la conversión, y *ii*) otro grupo constituido por las líneas restantes (8 en el espectro de 13 líneas y 4 líneas en el espectro de 9), denominadas líneas internas, que se caracterizan porque su intensidad relativa disminuye con el avance de la reacción, y además cada par

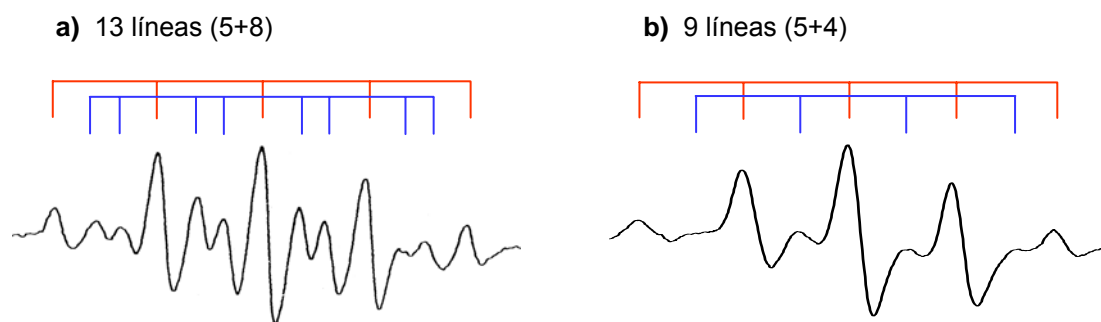


Figura 3.3. Espectros de EPR experimentales de radicales metacrílicos en propagación registrados a: a) baja conversión y b) alta conversión.

interno del espectro de 13 líneas se transforma en una única línea en el espectro de 9. Ambos tipos de espectros se han atribuido al radical en propagación, pero ha habido mucha controversia sobre si son debidos a uno o varios conforméromos del mismo. Entre otros autores, Symons^[22] sugiere la existencia de una única especie radical, que daría lugar a los dos tipos de espectros, y considera que las líneas internas del espectro de 13 líneas podrían aparecer lo suficientemente próximas como para solaparse dando lugar al espectro de 9 líneas. Kamachi *et al.*^[15,23] también defienden la idea de que sólo hay un tipo de radical, y explican el origen del espectro de 9 líneas a partir de sus conformaciones y una distribución gaussiana del mismo. Por otro lado, Zhu *et al.*^[24] y Shen *et al.*^[25] señalan que cada tipo de espectro corresponde a una especie radical con distinto entorno. Tonge *et al.*^[26] propusieron que la distinción entre ambos patrones espectrales se debe a la longitud de cadena y no al entorno del radical en propagación. A partir de simulaciones, deducen que el espectro de 13 líneas puede ser debido a radicales pequeños con rotación libre, mientras que los macroradicales presentes a altas conversiones, impedidos estéricamente, serían responsables del espectro de 9 líneas. Karatekin *et al.*^[27] observaron, mediante la técnica de EPR con resolución temporal, espectros de 9 líneas incluso para los radicales de cadena más corta, lo que hace descartar la hipótesis anterior. Matsumoto y Giese^[28] desarrollaron un nuevo modelo sugiriendo que los espectros registrados son debidos a superposición de dos conforméromos del radical en propagación que podrían convertirse uno en el otro, pero asumen que el impedimento estérico en el centro radical lleva a una hibridación sp^3 en vez de sp^2 ; sin embargo, la literatura sobre radicales libres no apoya esta idea, ya que incluso radicales muy impedidos estéricamente permanecen con hibridación sp^2 .^[29,30]

La viscosidad del medio de reacción aumenta a medida que se forman las cadenas

macromoleculares, lo que provoca que la dinámica interna del radical esté cada vez más impedida. Esto implica que, especialmente en el caso de altas conversiones de monómero en polímero, el sistema no se encuentra en régimen de movimiento rápido donde las líneas del espectro son simples lorentzianas, sino en régimen de movimiento lento, es decir, los movimientos internos tienen lugar en una escala de tiempos comparable al tiempo de respuesta de la técnica de EPR. En estas últimas circunstancias, la dinámica del radical puede afectar a la forma de las líneas, haciendo que sean mucho más complejas y ya no es posible analizar el espectro mediante Teoría de Perturbaciones, sino que hay que recurrir a teorías más sofisticadas.

Otra variable que influye mucho en la forma de los espectros de EPR registrados durante la polimerización de monómeros metacrílicos es la temperatura.^[20,31,32] Aunque, como se ha explicado, el espectro característico de las primeras etapas de las reacciones consiste en 13 líneas, las intensidades relativas de las mismas no son siempre las que cabría esperar si el sistema estuviera en régimen de movimiento rápido, sino que se observa una desviación de la intensidad de las 8 líneas internas que se hace más pronunciada a medida que disminuye la temperatura. Al igual que ocurre con el aumento de viscosidad, la disminución de la temperatura hace que el movimiento del sistema sea cada vez más lento y, en consecuencia, la forma del espectro se ve afectada por la dinámica interna del radical.

De toda esta discusión se infiere que la estructura y la dinámica de la especie en propagación afectan de manera importante a la forma de los espectros de EPR y, por lo tanto, un análisis en profundidad de espectros registrados con diferentes condiciones de reacción puede permitir extraer información detallada de propiedades estructurales y procesos dinámicos del radical polimérico. Por esta razón, se realizó un estudio teórico de la dinámica conformacional del radical metacrílico en propagación y cómo influyen en ella la viscosidad y la temperatura, teniendo en cuenta el tipo de régimen de movimiento y aplicando en cada caso la teoría adecuada para describirlo.

3.2. DINÁMICA CONFORMACIONAL DEL RADICAL EN PROPAGACIÓN: EFECTO DE LA CONVERSIÓN

3.2.1. Análisis Conformacional

Para abordar el estudio teórico conformacional consideramos la existencia de una

única especie radical en propagación, y además, con el objetivo de simplificar los cálculos, se tomó el radical polimetacrilato de metilo (PMMA) como modelo para la familia de los polimetacrilatos. Puesto que el interés de este análisis está centrado en el extremo final del radical (la región paramagnética), sólo se tuvieron en cuenta las dos últimas unidades monoméricas del macrorradical, es decir, una pequeña secuencia consistente en la última y penúltima unidades monoméricas, con conformación zigzag plana, y el resto del polímero fue sustituido por un átomo de hidrógeno, como muestra la Figura 3.4. Cálculos llevados a cabo con anterioridad considerando otros grupos éster o una cadena polimérica más larga mostraron que los resultados no mejoran respecto de los obtenidos con el modelo simple propuesto. Además, se realizaron también cálculos incluyendo el efecto del disolvente,^[33] pero no se obtienen cambios significativos ni en las energías relativas ni en las constantes de acoplamiento.

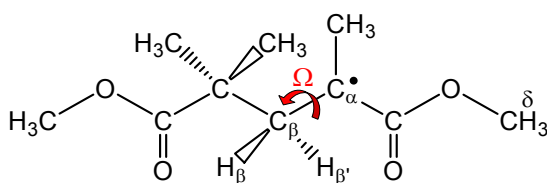


Figura 3.4. Diagrama esquemático del modelo de radical en propagación considerado.

Como se ha visto, las constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico que dan lugar a los espectros de EPR de estos radicales son las correspondientes a los protones en posición β , cuya magnitud depende de la orientación del enlace $C_{\beta}-H_{\beta}$ respecto al orbital p portador del electrón desapareado,^[34] como se explicará más adelante en detalle. Por este motivo, en una primera aproximación nos centramos en el estudio de las energías conformacionales al variar el ángulo de rotación interna Ω , definido en la Figura 3.4, y el resto de ángulos y distancias se mantuvieron fijos. Para ello, se realizaron cálculos de las estructuras que resultan al girar en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$, variando el ángulo de rotación interna Ω a intervalos de 10° ($\Omega = 180^{\circ}$ define la conformación zigzag plana). Los cálculos se realizaron con el programa *Gaussian 03*,^[35] utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT),^[36] concretamente el esquema computacional B3LYP/6-31G*^[37-41] que, como se ha comprobado, es muy adecuado para este tipo de cálculos. Kamachi *et al.*^[23] utilizaron un procedimiento similar, pero en vez de usar una teoría basada en la Mecánica Cuántica, lo hicieron con un método de Mecánica Molecular, que no considera a los

electrones explícitamente. Además, la metodología DFT, al contrario que los métodos de Mecánica Molecular, permite predecir las a_{iso} .

En la Figura 3.5 se muestra la curva de energía potencial del sistema en función de Ω , $V(\Omega)$, obtenida de la manera expuesta. Los resultados indican que hay dos conformaciones preferentes, A y B, con la misma energía, cuyas estructuras se han representado esquemáticamente en la Figura 3.6. Teniendo en cuenta la definición de Ω y estos esquemas, se pueden obtener fácilmente los ángulos diedros que forman los enlaces $C_\beta-H_\beta$ y $C_\beta-H_{\beta'}$ con el orbital p semi-ocupado, θ y θ' , respectivamente. En el interior de la Figura 3.5 se ha dibujado el cambio en la energía conformacional para las conformaciones A y B en función de θ .

Con el fin de conseguir una aproximación teórica mejor, se tomaron las dos conformaciones con menor energía, A y B, como punto de partida para una optimización completa de su geometría (permitiendo variar todas las distancias y ángulos). De este cálculo, llevado a cabo también con B3LYP/6-31G*, se obtienen las conformaciones que llamaremos A' y B', con valores de los ángulos Ω , θ y θ' más precisos: 96°, 55° y 65° para la conformación A', y 264°, 65° y 55° para la B', respectivamente.

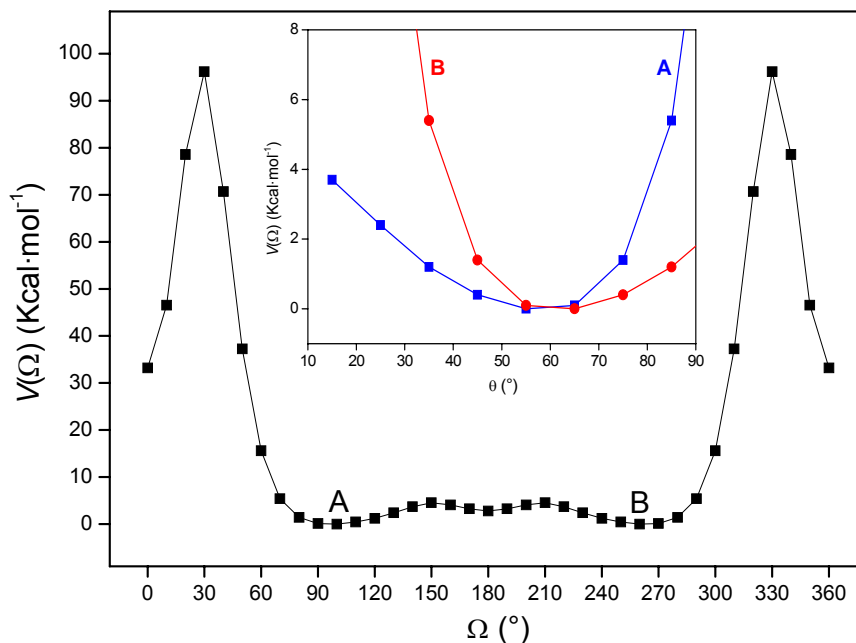


Figura 3.5. Variación de energía del radical en propagación modelo en función del ángulo de rotación interna Ω y en función del ángulo diedro θ (interior), calculado con B3LYP/6-31G*.

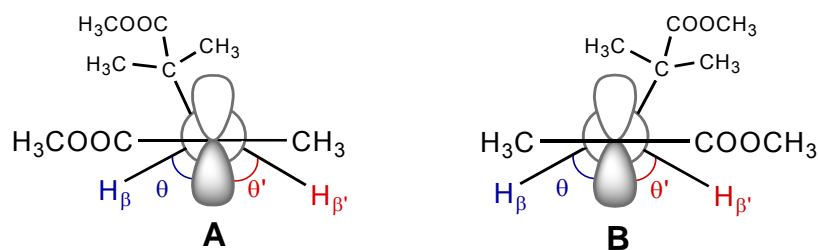


Figura 3.6. Diagrama esquemático de las dos conformaciones de menor energía del radical en propagación modelo.

3.2.2. Constantes de Acoplamiento Hiperfino Isotrópico

Las constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de las conformaciones A' y B' se determinaron con la base TZVP^[42] que, como se ha demostrado en el capítulo anterior, combinada con el funcional B3LYP resulta muy adecuada para el cálculo de a_{iso} de sistemas de tamaño medio y grande, como es el caso que ahora nos ocupa, ya que es capaz de proporcionar valores precisos de esta propiedad sin un elevado tiempo de computación.

Las a_{iso} obtenidas para ambas conformaciones son: 14.0 G y 8.8 G para los protones metilénicos, y 21.0 G para los protones del grupo metilo. Estos últimos se han considerado magnéticamente equivalentes debido a la rotación libre del grupo metilo, por lo que sus constantes de acoplamiento son el promedio de los tres datos teóricos. Además, el cálculo también predice una constante de 1.3 G para los protones δ metílicos del grupo éster.

Para comparar los resultados teóricos con los experimentales, se registraron espectros de EPR durante la polimerización en bloque (sin disolvente) del MMA (*Aldrich*, 99%) iniciada térmicamente con 2,2'-azo-*bis*-isobutironitrilo (AIBN, *Fluka*) en concentración 0.2 M. Las reacciones se llevaron a cabo a 60 °C en la cavidad del espectrómetro de EPR de la forma indicada en el Anexo III de esta Memoria.

Tras un análisis de los espectros se comprueba que los valores teóricos están en muy buen acuerdo con los obtenidos a partir del espectro experimental registrado a baja conversión, que son: 14.1, 8.6 y 22.5 G, para los protones metilénicos y los del grupo metilo, respectivamente. La baja intensidad de la señal de EPR que se detecta para este monómero hace que tengamos que utilizar una amplitud de modulación alta en el registro de espectros, que no permite observar el desdoblamiento debido a los protones en posición δ . Sin embargo, con otros monómeros cuya polimerización transcurre con una concentración de radicales mayor, sí se pueden variar los parámetros de registro y ver

dicho desdoblamiento, con una constante de acoplamiento en torno a la predicha por el cálculo.

Gracias al programa *P.E.S.T. WinSIM*,^[43] se simuló el espectro de EPR con las a_{iso} procedentes de los cálculos y considerando una anchura de línea de 4 G (como la observada experimentalmente). En la Figura 3.7 se ha representado dicho espectro junto con el espectro experimental registrado durante las primeras etapas de la polimerización del MMA. De esta figura se puede deducir que el cálculo DFT es capaz de reproducir con bastante precisión el espectro de 13 líneas registrado en la primera etapa de la polimerización de monómeros metacrílicos considerando únicamente la conformación más estable del radical en propagación.

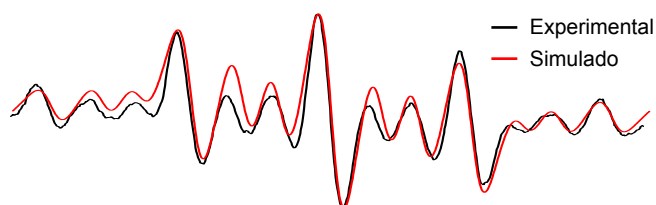


Figura 3.7. Espectros de EPR del radical PMMA: experimental registrado a baja conversión y simulado con las a_{iso} obtenidas con B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*.

3.2.3. Evolución de la Forma del Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica con la Conversión

En las primeras etapas de la polimerización, el medio de reacción es fluido, de modo que está permitida la rápida rotación del radical y, por tanto, se alcanza el equilibrio rotacional. Por el contrario, a elevada conversión de monómero en polímero, el medio de reacción es bastante rígido lo que provoca una limitación importante en la movilidad en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$. Para explicar la evolución de la forma de los espectros de EPR del radical metacrílico en propagación con el avance de la polimerización, consideramos que al inicio y al final de la misma se alcanzan los límites de régimen de movimiento rápido y lento, respectivamente. Según esta hipótesis, el espectro experimental de 13 líneas debería ser reproducido si se considera que las interacciones magnéticas están promediadas, mientras que el espectro de 9 líneas característico de sistemas viscosos sería el resultado de la superposición de los correspondientes a una distribución estática de todas las posibles orientaciones.^[19,44]

Para el caso de baja conversión (límite de movimiento lento), hay que calcular cada a_{iso} como un promedio ponderado de las correspondientes a cada una de las conformaciones implicadas en el equilibrio de rotación, es decir, cada a_{iso} es la suma extendida a todas las conformaciones pobladas del producto de la constante de acoplamiento por la población relativa. Para saber cuáles son las conformaciones pobladas y los valores de sus constantes de acoplamiento, analizamos las estructuras que se obtienen por rotación del ángulo Ω a partir de las geometrías optimizadas anteriormente, A' y B'. En la Tabla 3.1 están resumidos los resultados correspondientes a dichos cálculos, realizados con B3LYP/TZVP, cuando se varía Ω a intervalos de 5°. En realidad, los datos mostrados corresponden al caso en que los giros se hacen en torno a la posición de equilibrio A'; los resultados para la conformación B' son idénticos por lo que no se han incluido. En dicha tabla aparecen ocho columnas: ángulo de inclinación (δ) respecto a la conformación preferente, ángulos diedros (θ y θ'), diferencia de energía ($V(\Omega)$) respecto a la conformación A', población de Boltzmann relativa a 333 K (X_i), y constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de los protones metilénicos ($a_{iso}(H_\beta)$ y $a_{iso}(H_{\beta'})$) y de los protones del grupo metilo ($a_{iso}(H_3)$). Como puede verse, sólo las conformaciones con un ángulo de inclinación entre -15° y $+15^\circ$ ($\Delta\delta = 30^\circ$) están pobladas; por tanto, éstas son las únicas que contribuyen al espectro de EPR.

Las a_{iso} promedio que obtenemos de la forma anteriormente descrita son: 15.1 y 8.5 G para los protones metilénicos y 21.0 G para los del grupo metilo, valores que, como era de esperar, apenas cambian respecto de los calculados cuando se considera sólo la

Tabla 3.1. Ángulo de inclinación (δ), ángulos diedros (θ y θ'), diferencia de energía ($V(\Omega)$), población de Boltzmann a 333 K (X_i), y a_{iso} de los protones metilénicos ($a_{iso}(H_\beta)$ y $a_{iso}(H_{\beta'})$) y metílicos ($a_{iso}(H_3)$) del radical modelo, calculado con B3LYP/TZVP.

δ (°)	θ (°)	θ' (°)	$V(\Omega)$ (Kcal·mol ⁻¹)	X_i (%)	$a_{iso}(H_\beta)$ (G)	$a_{iso}(H_{\beta'})$ (G)	$a_{iso}(H_3)$ (G)
-20	75	45	3.97	0	3.4	22.2	21.4
-15	70	50	1.68	2	5.4	18.7	21.3
-10	65	55	0.80	8	7.8	15.3	21.2
-5	60	60	0.25	18	10.7	12.0	21.1
0	55	65	0.00	28	14.0	8.8	21.0
5	50	70	0.07	24	17.2	6.3	20.9
10	45	75	0.42	14	20.7	4.1	20.8
15	40	80	1.01	6	24.2	2.4	20.7
20	35	85	2.65	0	27.6	1.3	20.6

conformación de mínima energía del radical en propagación y, por tanto, también concuerdan muy bien con las constantes obtenidas experimentalmente a partir de los espectros registrados al inicio de la polimerización.

A medida que progresa la reacción, las 8 líneas internas se hacen cada vez menos intensas comparadas con la intensidad de las otras 5 líneas, hasta que finalmente, a elevada conversión, solapan en pares dando lugar al espectro de 9 líneas (5 + 4). Como fue señalado por Iwasaki y Sakai,^[45] a medida que la reacción avanza, el radical pasa de estar rodeado por moléculas de monómero a encontrarse atrapado en una matriz irregular polimérica, donde la rotación interna está altamente restringida dando lugar a conformaciones “congeladas” repartidas en una distribución de ángulos en torno a la conformación preferente. En el límite de movimiento lento, el espectro de EPR es el resultado de la superposición de los espectros individuales, cada uno con una intensidad relativa proporcional a su fracción molar.^[44] Aplicando este concepto a nuestro modelo, simulamos el espectro de 9 líneas considerando que cuando el medio es altamente viscoso la rotación está impedida, lo que lleva a una distribución de conformaciones fijas en torno a la más favorable. El peso de cada una de ellas en el espectro final se obtuvo considerando sus poblaciones de Boltzmann relativas previamente calculadas. Varios autores^[45-48] han simulado el espectro de 9 líneas como superposición de conformaciones en torno a la más probable, y asumiendo una distribución gaussiana^[23] cuando no disponían de una curva de potencial precisa. En nuestro caso, no hemos tenido que recurrir a una distribución gaussiana de la población ya que disponemos de las energías de cada conformación obtenidas en el análisis DFT.

En la Figura 3.8b se muestran los espectros de EPR simulados mediante superposición ponderada de los espectros individuales correspondientes a conformaciones distribuidas en un $\Delta\delta$ entre 0° y 30° en torno a la más favorable, y considerando una anchura de línea de 4 G para todos ellos. En la Figura 3.8a se han representado los espectros experimentales de la polimerización del MMA registrados a 17, 60 y 83% de conversión, donde puede observarse claramente el cambio descrito en la forma y número de líneas con el avance de la reacción.

Como se acaba de explicar, el espectro correspondiente a baja conversión (17%) se simula adecuadamente asumiendo la rápida rotación del extremo del radical.

El espectro experimental de 9 líneas, registrado en este caso a una conversión del 83%, se puede reproducir correctamente si se consideran las conformaciones dentro de un $\Delta\delta = 20^\circ$ (Figura 3.8b).

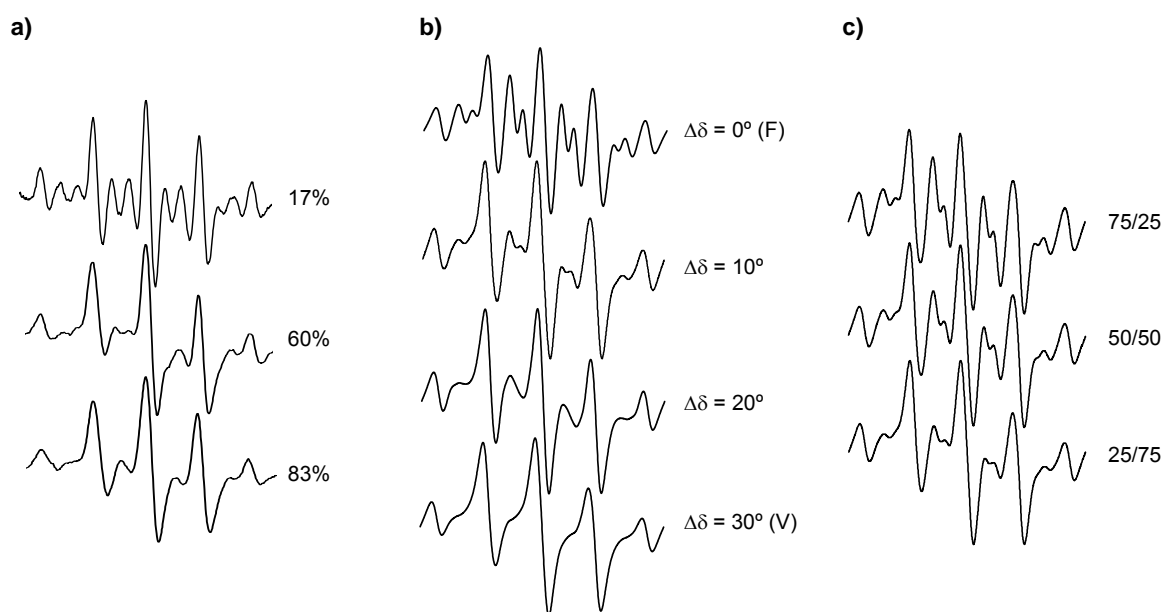


Figura 3.8. a) Espectros de EPR experimentales registrados en la polimerización del MMA a diferentes conversiones. b) Espectros de EPR simulados con los parámetros teóricos para distintas distribuciones del ángulo de inclinación δ . c) Espectros de EPR simulados como mezcla de espectros de radicales en medio fluido (F) y viscoso (V) con distinta proporción F/V.

En las etapas de reacción intermedias, conversión entre 20% y 70% en este caso, se detecta experimentalmente un espectro de 13 líneas en el que la intensidad de las 8 líneas internas disminuye progresivamente, mientras que la intensidad relativa de las otras 5 permanece constante. La viscosidad del medio aumenta a medida que la reacción avanza, por lo que podemos suponer que habrá una restricción progresiva a la rotación en el centro radical. Consecuentemente, modelizamos esta transición experimental mostrada en la Figura 3.8a, empleando dos aproximaciones que ya habían sido señaladas con anterioridad por otros autores:

i) Una distribución cada vez más amplia de conformaciones en torno a la preferente.^[47] Bajo esta aproximación, el espectro de EPR observado al 60% de conversión se simula razonablemente bien considerando las conformaciones distribuidas dentro de $\Delta\delta = 10^\circ$ (Figura 3.8b).

ii) Una mezcla de radicales en diferentes entornos^[24] (Figura 3.8c). De esta forma, el espectro de EPR registrado al 60% de conversión se puede reproducir adecuadamente considerando una relación de 25/75 de los espectros de los radicales en microentorno fluido (F en la Figura 3.8b) y en microentorno viscoso (V).

En realidad, estas dos aproximaciones, aunque son intuitivas, no responden a un

significado físico estricto. Un tratamiento riguroso de la situación intermedia requiere un modelo mucho más complejo, como por ejemplo la Ecuación Estocástica de Liouville,^[5,7] que se explica en detalle en el apartado siguiente.

3.3. DINÁMICA CONFORMACIONAL DEL RADICAL EN PROPAGACIÓN: EFECTO DE LA TEMPERATURA

3.3.1. Estudio Computacional Integrado

Los espectros de EPR del radical metacrílico en propagación registrados al inicio de la fotopolimerización a temperaturas entre 273 y 393 K muestran claramente que la influencia de la dinámica interna es cada vez más acusada a medida que disminuye la temperatura, ya que las intensidades relativas de las líneas se alejan cada vez más del comportamiento que cabría esperar si el sistema se encontrara en régimen de movimiento rápido. En el apartado anterior se ha explicado el cambio en la forma de los espectros con la conversión considerando los dos límites de movimiento. El efecto provocado por la disminución de la temperatura en el intervalo considerado no da lugar a un cambio tan brusco en el régimen de movimiento, sino que se produce una evolución progresiva pasando por distintas situaciones intermedias entre los límites rápido y lento. La interpretación de los espectros en estos estadios intermedios requiere un análisis basado en una teoría sofisticada y usualmente se lleva a cabo mediante modelización explícita del movimiento del radical. Una de las teorías más utilizadas para este fin es la desarrollada por Freed *et al.*,^[5-7] a partir de la Ecuación Estocástica de Liouville (*Stochastic Liouville Equation*, SLE). Esta metodología se basa en determinar la forma de línea mediante una aproximación estocástica, para lo cual requiere la evaluación de propiedades estructurales y magnéticas mediante métodos avanzados de Mecánica Cuántica, propiedades disipativas (tensores de difusión) con modelos hidrodinámicos, y, en los casos necesarios, determinación de la interacción dipolar. Se trata, por tanto, de un Estudio Computacional Integrado (*Integrated Computational Approach*, ICA), esquematizado en la Figura 3.9, que finalmente proporciona los espectros de EPR simulados.^[8]

El grupo del Profesor Polimeno de la *Università degli Studi di Padova* (Italia) ha implementado el procedimiento ICA en un programa llamado *E-SpiReS* (*Electron Spin Resonance Simulation*). Aunque todavía está en fase de desarrollo, los resultados

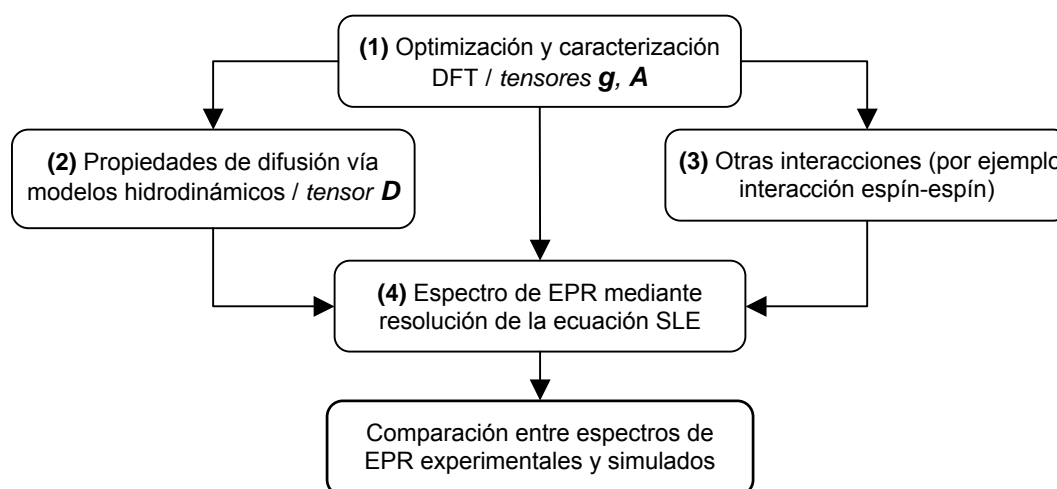


Figura 3.9. Esquema del Estudio Computacional Integrado (ICA) para la simulación de espectros de EPR. Los pasos (2) y (3) se basan en la geometría optimizada y la estructura electrónica obtenida en el paso (1).

obtenidos con este programa indican que es capaz de simular con mucha precisión espectros de EPR de onda continua en sistemas donde la forma de línea espectral se ve altamente influenciada por la dinámica.^[9-12] *E-SpiReS* dispone de una interfaz gráfica que permite introducir de forma sencilla los datos necesarios (viscosidad, temperatura, modelo dinámico, Hamiltoniano de espín, etc.). Posteriormente realiza los cálculos Mecano-Cuánticos (optimización de geometría, parámetros magnéticos, etc.) con el programa *Gaussian*, y obtiene los parámetros hidrodinámicos empleando la metodología elegida. A continuación introduce de forma automática los resultados anteriores en el algoritmo que resuelve la Ecuación Estocástica de Liouville y finalmente genera el espectro de EPR simulado.

La naturaleza de los sistemas que había analizado este grupo previamente era diferente de la correspondiente a los radicales poliméricos aquí considerados. Por este motivo, fue necesario realizar algunas modificaciones en la programación del *E-SpiReS*, para tener en cuenta: *i*) el acoplamiento del electrón desapareado es con cinco núcleos (hasta entonces habían trabajado con uno o dos núcleos acoplados); *ii*) las constantes de acoplamiento de los protones metilénicos dependen del ángulo de rotación interna en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$; *iii*) la reacción de propagación afecta a la relajación de los radicales.

Los espectros simulados mediante la SLE se compararon con los experimentales registrados durante la fotopolimerización del metacrilato de 3-[tris(trimetilsililo)propilo]

(TRIS, Aldrich, 98%). Se prepararon disoluciones del monómero en tolueno (50% en volumen) con una concentración del fotoiniciador 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona (DMPA, Aldrich, 99%) de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en la cavidad del espectrómetro de EPR *Bruker ESP 300* a temperaturas entre 273 y 393 K, como se indica en el Anexo III más detalladamente.

3.3.2. Ecuación Estocástica de Liouville

La simulación de los espectros de EPR del radical en propagación registrados a distintas temperaturas se llevó a cabo mediante resolución de la correspondiente Ecuación Estocástica de Liouville. Esta aproximación trata la parte magnética mediante Mecánica Cuántica (Hamiltoniano de espín), mientras que el movimiento de reorientación es tratado clásicamente y parametrizado en términos de las constantes de difusión rotacional a través de un operador estocástico que describe la evolución temporal de los procesos de relajación.

La especie considerada debe ser modelizada para describir adecuadamente las propiedades magnéticas y estocásticas. Como ya se ha comprobado, la forma de los espectros depende fundamentalmente del ángulo de torsión interna Ω , que describe la rotación en torno al enlace $C_\alpha-C_\beta$, y cabe esperar que esta rotación se vea fuertemente afectada por la temperatura, por lo que Ω es una de las variables estocásticas que hay que incluir en la modelización. Los resultados de los cálculos Mecano-Cuánticos descritos en el apartado 3.2 indican que los tensores magnéticos son prácticamente isotrópicos, lo que significa que la rotación global de la molécula no está acoplada con las propiedades magnéticas. Este desacoplamiento de las coordenadas de rotación global y de espín lleva a un procedimiento numérico simplificado para resolver la SLE resultante, ya que el único grado de libertad interno que hay que considerar es el ángulo de rotación interna Ω , aunque incluye el acoplamiento explícito con los cinco núcleos de hidrógeno en posición β , responsables de la mayor contribución a la forma del espectro mediante interacción hiperfina. Teniendo en cuenta estos resultados, se modelizó el radical como un rotor flexible con un único proceso de relajación, la rotación en torno al enlace $C_\alpha-C_\beta$.

Siguiendo la aproximación estándar,^[5-7] la Ecuación Estocástica de Liouville para un conjunto de coordenadas estocástica (Ω) y de espín (σ), conjuntamente representadas mediante $Q = (\Omega, \sigma)$, tiene la forma de una ecuación con evolución en el tiempo para la matriz de densidad total del sistema, $\rho(Q, t)$, definida por el operador de Liouville, \mathcal{L} :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p}(\Omega, t) = -\mathcal{L}(\Omega) \mathbf{p}(\Omega, t) = -i[\mathcal{H}(\Omega), \mathbf{p}(\Omega, t)] - \Gamma(\Omega) \mathbf{p}(\Omega, t) \quad (3.1)$$

El operador de Liouville se puede descomponer en dos partes: la parte estocástica, definida por el operador estocástico Γ , y la parte magnética, caracterizada por el Hamiltoniano de espín \mathcal{H} , que en este caso viene dado por:

$$\mathcal{H}(\Omega) = g\beta_e \hbar^{-1} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + g\beta_e \hbar^{-1} \sum_{n=1}^5 a_{iso,n}(\Omega) \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{B} \quad (3.2)$$

El primer término es la interacción Zeeman del espín electrónico con el campo magnético \mathbf{B} , y el segundo término describe la interacción hiperfina del electrón desapareado con los cinco núcleos de hidrógeno en posición β . Los resultados derivados de los cálculos DFT realizados en el apartado anterior permiten asumir que el factor g es independiente de la variable estocástica y que sólo las a_{iso} de los protones β y β' dependen de Ω .

Dada la naturaleza reactiva del sistema que estamos tratando, la evolución con el tiempo del ángulo de rotación interna Ω no se debe sólo a difusión sino que hay que tener en cuenta también cómo se ve afectado por la reacción de propagación. El ángulo de torsión interna inicial de un determinado radical evolucionará mediante un proceso difusivo hacia el valor correspondiente a la conformación de mínima energía, pero la relajación se interrumpirá en un determinado momento por la adición de una nueva molécula de monómero, ya que en ese instante el radical tendrá un nuevo ángulo de rotación. En consecuencia, para describir esta evolución temporal del ángulo de torsión interna, hemos asumido que está sujeto a dos tipos de movimiento:

- i) un movimiento difusivo, que es la rotación en torno al enlace $C_\alpha-C_\beta$, y
- ii) un movimiento de trayectoria aleatoria o *random walk*, que podemos considerar que es originado por la reacción de propagación: cuando una molécula de monómero reacciona con un radical en propagación, el nuevo radical formado puede tener un valor diferente del ángulo de rotación interna, generando de esta manera saltos aleatorios del valor de Ω (*random jump*).

Teniendo en cuenta esta descripción, la evolución temporal de la densidad de probabilidad asociada a Ω , $P(\Omega, t)$, viene dada por:^[49]

$$\frac{\partial P(\Omega, t)}{\partial t} = \Gamma P(\Omega, t) = \Gamma_D P(\Omega, t) + \Gamma_{RW} P(\Omega, t) \quad (3.3)$$

donde los subíndices D y RW hacen referencia a difusivo y *random walk*, respectivamente.

El operador difusivo para el caso que nos ocupa es:^[5]

$$\Gamma_D = -P_{eq}^{-1/2}(\Omega) \frac{\partial}{\partial \Omega} D_{II}(\Omega) P_{eq}(\Omega) \frac{\partial}{\partial \Omega} P_{eq}^{-1/2}(\Omega) \quad (3.4)$$

En esta expresión, D_{II} es el coeficiente de difusión interna (explicado en detalle en el apartado 3.3.2.2) y $P_{eq}(\Omega)$ es la distribución de Boltzmann en el espacio Ω , definida como:

$$P_{eq}(\Omega) = \frac{\exp[-V(\Omega)/k_B T]}{\langle \exp[-V(\Omega)/k_B T] \rangle} \quad (3.5)$$

donde $V(\Omega)$ es el potencial de torsión interna a la temperatura T , y k_B es la constante de Boltzmann.

Si consideramos que la probabilidad de salto entre dos valores del ángulo Ω depende sólo del valor final del ángulo y de la frecuencia de salto, el operador *random walk* viene dado por:^[50]

$$\Gamma_{RW} P(\Omega, t) = \omega_{RW} [P(\Omega, t) - P_{eq}(\Omega)] \quad (3.6)$$

donde ω_{RW} es la frecuencia de salto (*frequency jump*).

Finalmente, la señal de EPR se calcula como la densidad espectral, J , mediante la expresión:^[5]

$$J(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \Re \langle \langle v | [i(\omega - \omega_0) \mathbf{1} + \mathcal{L}]^{-1} | v \rangle \rangle \quad (3.7)$$

donde ω es la frecuencia de barrido, ω_0 es la frecuencia de resonancia, \Re indica que sólo hay que considerar la parte real, $\mathbf{1}$ es la matriz unidad, y $|v\rangle$, llamado vector de partida, es un operador que representa el observable físico que en este caso es la magnetización a lo largo del eje x .

La Ecuación Estocástica de Liouville considera diferentes aspectos relacionados con propiedades estructurales, dinámicas y magnéticas a través de los parámetros que emplea para su resolución. En este caso, hay siete parámetros además de la geometría optimizada del radical: el factor g , la constante de acoplamiento hiperfino isotrópico de los protones del grupo metilo (independiente de Ω), la dependencia explícita de las constantes de acoplamiento de los protones β y β' con el ángulo Ω , la variación del potencial de torsión interna con ese ángulo, el coeficiente de difusión interna y la frecuencia de salto. Todos pueden ser calculados mediante los métodos integrados en la ICA excepto la frecuencia de salto, que es el único parámetro libre que es ajustado mediante comparación entre los espectros simulados y los experimentales. Una vez

introducidos en la SLE todos los datos estructurales, magnéticos y difusivos, el operador de Liouville y el vector de partida se expanden en un conjunto de funciones de base adecuado,^[51] de modo que la ecuación (3.1) se transforma en un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales acopladas, cuya resolución permite obtener la forma de línea espectral.^[52,53]

3.3.2.1. Propiedades Estructurales y Magnéticas

Los cálculos realizados en el apartado 3.2. con la combinación B3LYP/TZVP sobre las estructuras que resultan al variar Ω proporcionan la información necesaria para obtener todos los datos estructurales y magnéticos que es necesario introducir en la Ecuación Estocástica de Liouville.

La evaluación de la distribución de Boltzmann en el espacio Ω , necesaria para la construcción del operador estocástico, requiere la determinación previa de la dependencia explícita del potencial de rotación interna con el ángulo de torsión, $V(\Omega)$. Los cálculos DFT nos permiten obtener el valor del potencial para distintos valores de Ω , y, a partir de ellos, obtenemos esa dependencia expandiendo el potencial en exponenciales complejas. En la Figura 3.10 se muestra dicho potencial para 333 K, tanto los puntos correspondientes a los cálculos como la expansión correspondiente. La forma de esta curva es similar a la obtenida anteriormente con B3LYP/6-31G* para el radical sin

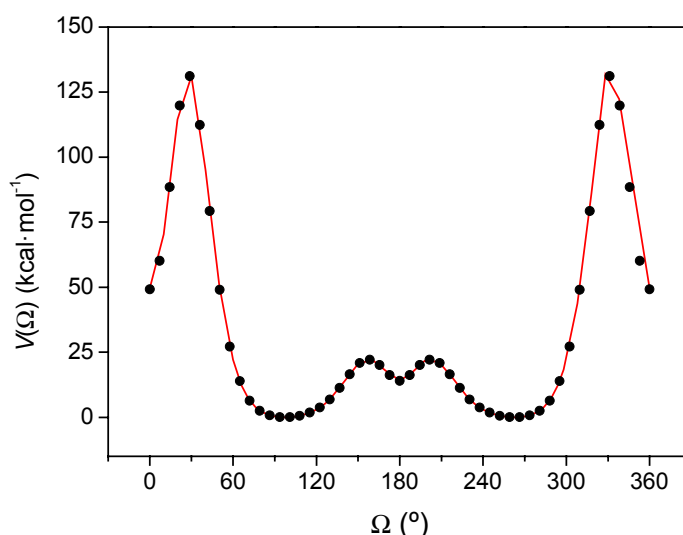


Figura 3.10. Curva de energía potencial del radical en propagación modelo a 333K en función del ángulo de torsión interna Ω , calculada con B3LYP/TZVP (puntos) y el correspondiente ajuste mediante expansión en exponenciales complejas (línea).

optimizar (Figura 3.5), pero la nueva es más realista ya que ha sido obtenida con un conjunto de base de mayor tamaño y partiendo de la conformación de mínima energía. Como se puede ver claramente, la curva es casi simétrica, con dos pozos de potencial correspondientes a las conformaciones más estables, localizadas a 96° y 264° (conformaciones A' y B', respectivamente). Hay dos barreras altas ($V \approx 130 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) en torno a 30° y 330° y otras dos barreras más bajas, aunque también son altas ($V \approx 25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) en torno a 160° y 200° . Este tipo de potencial implica que el movimiento alrededor del enlace $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ está confinado dentro de los dos mínimos de menor energía.

Al igual que para el potencial, la dependencia explícita de las constantes de acoplamiento de los protones β y β' con el ángulo Ω se obtuvo mediante expansión en exponenciales complejas a partir de los valores calculados con B3LYP/TZVP. Ambos resultados se han representado en la Figura 3.11. Hay que destacar que los puntos de las regiones $\Omega = 10^\circ - 50^\circ$ y $\Omega = 310^\circ - 350^\circ$ se alejan del comportamiento esperado. Si se analiza la geometría de las conformaciones correspondientes a estos puntos, se ve que se trata de estructuras con un impedimento estérico tan alto que no es posible que existan en la realidad, de hecho son las que tienen asociadas las altas barreras de potencial de la Figura 3.10 y, por lo tanto, no es de extrañar este resultado.

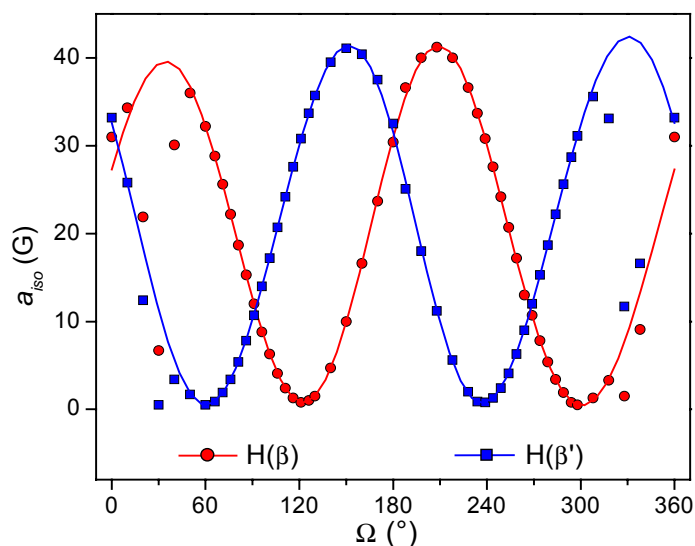


Figura 3.11. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de los protones β y β' del radical en propagación modelo, en función del ángulo de torsión interna Ω , calculadas con B3LYP/TZVP (puntos) y los correspondientes ajustes mediante expansión en exponenciales complejas (líneas).

El comportamiento del resto de puntos es el esperado, es decir, siguen la relación semi-empírica propuesta por Heller y McConnell^[34] para las constantes de acoplamiento hiperfino asociadas a los protones β en radicales π centrados en el átomo de carbono, como es el caso de los radicales metacrílicos en estudio, que es:

$$a_{iso}(H_{\beta_i}) = A \cos^2\theta_i \quad (3.8)$$

donde A es una constante, y θ es el ángulo que forma el enlace $C_{\beta}-H_{\beta}$ con el orbital semi-cupado $2p$ del átomo de carbono en posición α , ambos proyectados en un plano perpendicular al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ (Figura 3.6).

Con el fin de tener una evaluación cuantitativa de los resultados de a_{iso} procedentes de los cálculos DFT, se aplicó la ecuación (3.8) al caso del radical en propagación modelo. El valor de la constante A se obtuvo considerando que la a_{iso} experimental de los protones del grupo metilo es 22.5 G y, dada la rotación libre de este grupo, el valor promedio de $\cos^2\theta$ es 0.5. La Figura 3.12 muestra la comparativa, donde se observa que hay muy buena concordancia entre las a_{iso} calculadas y las que predice la relación empírica propuesta por Heller y McConnell para los protones β de este radical, excepto en los puntos de alto impedimento estérico explicados anteriormente. Por ejemplo, las constantes teóricas con la base TZVP para $\theta = 55^\circ$ (conformación A') son 14.0 y 8.8 G, muy próximas a los valores estimados por la ecuación (3.8), que son 14.8 y 8.0, respectivamente.

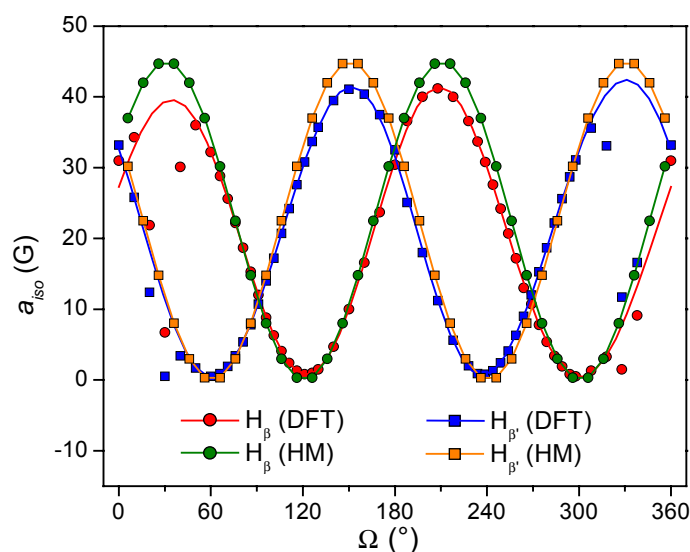


Figura 3.12. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de los protones β y β' del radical en propagación modelo en función del ángulo de torsión interna Ω , calculadas con B3LYP/TZVP (DFT) y con la relación de Heller-McConnell (HM).

Las a_{iso} correspondientes a los protones del grupo metilo se han tomado como el promedio de los tres datos teóricos, dada la rotación libre de dicho grupo. El valor que se obtiene de esta forma es 21.0 G, independiente de Ω .

Los cálculos DFT llevados a cabo en el apartado 3.2 muestran que el tensor g tiene una anisotropía débil y que es independiente del valor del ángulo de rotación interna. Basándonos en estos resultados, lo consideramos como un término isotrópico, cuyo valor teórico es 2.0046.

3.3.2.2. Propiedades de Difusión

La evaluación de las propiedades de difusión del radical en propagación se hizo a partir de una aproximación hidrodinámica^[54] en la que la molécula es considerada como un conjunto de fragmentos, cada uno constituido por esferas que representan átomos o grupos de átomos (*átomos extendidos*), e inmersa en un fluido isotrópico homogéneo de viscosidad conocida (Figura 3.13).

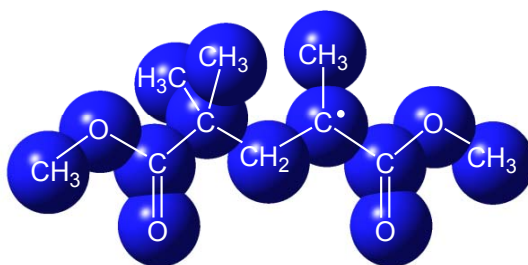


Figura 3.13. Modelo de átomos extendidos para el radical en propagación, empleado en la aproximación hidrodinámica que determina las propiedades de difusión.

El tensor de difusión, \mathbf{D} , que se puede descomponer en bloques de traslación, rotación, interno y mixtos, se obtiene a partir del tensor de rozamiento de la molécula, $\mathbf{\Xi}$, según la expresión:^[54]

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{TT} & \mathbf{D}_{TR} & \mathbf{D}_{TI} \\ \mathbf{D}_{TR}^{\text{tr}} & \mathbf{D}_{RR} & \mathbf{D}_{RI} \\ \mathbf{D}_{TI}^{\text{tr}} & \mathbf{D}_{RI}^{\text{tr}} & D_{II} \end{pmatrix} = k_B T \mathbf{\Xi}^{-1} \quad (3.9)$$

El tensor de rozamiento para los átomos constreñidos (la molécula), $\mathbf{\Xi}$, se puede calcular si asumimos una forma para el correspondiente tensor de los átomos no constreñidos, ξ .^[8,54] Por ejemplo, en el modelo de esferas no interaccionantes en un fluido de viscosidad $\eta(T)$ a la temperatura T , el rozamiento del sistema viene dado por:

$$\mathbf{\Xi} = \xi(T) \mathbf{M}^{\text{tr}} \mathbf{M} \quad (3.10)$$

donde \mathbf{M} es una matriz que depende de la geometría molecular,^[8] y $\xi(T)$ es el rozamiento traslacional de cada esfera, dado por la ley de Stokes:

$$\xi(T) = C_0 R_0 \eta(T) \pi \quad (3.11)$$

donde C_0 es una constante que depende de condiciones de contorno hidrodinámicas y R_0 es el radio de la esfera.

Para el radical modelo con el que estamos trabajando, $\eta(T)$ es la viscosidad de la disolución del monómero TRIS en tolueno a la temperatura T (Tabla 3.2) y, siguiendo los resultados obtenidos en otros estudios anteriores,^[55-57] se puede considerar un radio efectivo promedio de 2 Å y $C_0 = 6$.

Dado que los tensores magnéticos son prácticamente isotrópicos, el único proceso dinámico que hay que considerar es la rotación en torno al enlace $C_\alpha-C_\beta$ descrita por la variable estocástica Ω . Esto implica que sólo hay que tener en cuenta la parte interna pura del tensor de difusión, D_{II} , es decir, el coeficiente de difusión interna. Generalmente este parámetro depende de la geometría, por lo que es necesario analizar su dependencia con Ω . En este caso, la dependencia con el ángulo de rotación interna es muy pequeña como se deduce de la Figura 3.14, donde se ha representado el coeficiente reducido, $d_{II} = D_{II} C_0 R_0 \eta(T) \pi / k_B T$, que sólo depende de la geometría molecular y no de propiedades del fluido ni de la temperatura. Este resultado hace que sea posible aproximar el coeficiente de difusión a una constante igual al valor calculado para la conformación de mínima energía.

Puesto que el coeficiente de difusión depende de la geometría, cabe pensar que se verá afectado por el tipo de cadena lateral y por la longitud de la cadena del radical en propagación y que, por tanto, el modelo simple propuesto no sirva para describir las propiedades de difusión. Para comprobar este efecto, se calculó dicho coeficiente

Tabla 3.2. Viscosidad de la disolución de monómero TRIS en tolueno (η), coeficiente de difusión (D_{II}) y frecuencia de salto (ω_{RW}) a diferentes temperaturas.

T (K)	η (10^{-3} Pa·s)	D_{II} (10^8 Hz)	ω_{RW} (10^7 Hz)
273	1.667	1.5	1.84
303	1.047	2.6	1.06
333	0.715	4.1	0.61
363	0.520	6.2	0.44
393	0.397	8.8	0.31

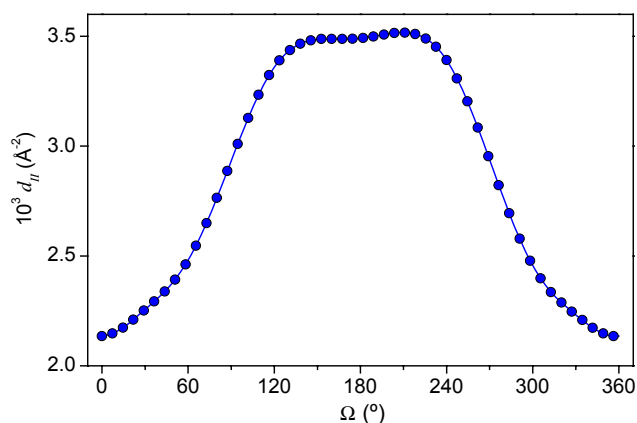


Figura 3.14. Dependencia del coeficiente reducido de difusión interna con el ángulo de torsión interna.

utilizando el modelo para el radical en propagación con dos grupos éster diferentes: $-\text{CH}_3$ (MMA) y $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (TRIS), y además variando el número de unidades monoméricas desde 2 hasta 100. Los cálculos muestran que el coeficiente de difusión interno disminuye al aumentar el tamaño del grupo éster, como es lógico. La dependencia con la longitud de cadena sólo se observa para cadenas cortas, es decir, inicialmente hay una ligera disminución del valor del coeficiente, pero a partir de una cierta longitud de cadena permanece prácticamente constante, como puede verse en la Figura 3.15. Los valores de D_{II} tomados para la resolución de la SLE son los alcanzados a largas longitudes de cadena. Estos valores para temperaturas en el intervalo 273 – 393 K se recogen en la Tabla 3.2.

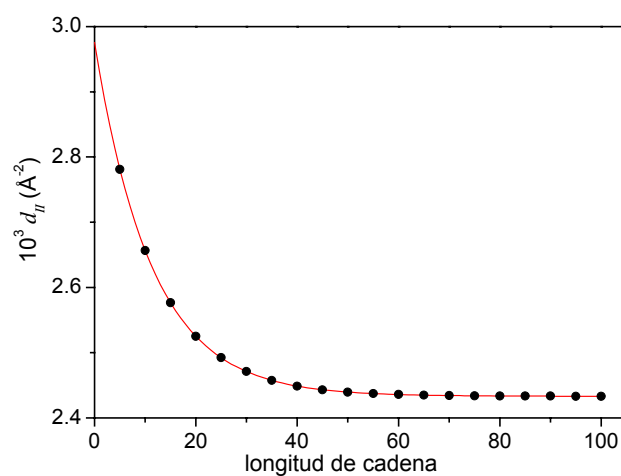


Figura 3.15. Variación del coeficiente de difusión reducido del radical en propagación modelo con la longitud de cadena.

3.3.3. Evolución de la Forma del Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica con la Temperatura

Los espectros de EPR se simularon siguiendo el Estudio Computacional Integrado definido, que además calcula todos los parámetros implicados en la SLE aplicando la metodología adecuada en cada caso. El único parámetro que no se puede calcular *a priori* es la frecuencia de salto, ω_{RW} , por lo que es necesario dejarlo como parámetro libre que se determina por ajuste.

Además del movimiento difusivo característico de la rotación en torno al enlace $C_\alpha-C_\beta$, hemos asumido que existe un movimiento de trayectoria aleatoria o *random walk* capaz de describir la reacción de propagación que se está produciendo durante el registro de los espectros, ya que cada nuevo radical generado por la adición de una unidad monomérica tendrá un valor del ángulo de torsión diferente al que tenía el radical inicial. Esto hace que la propia reacción química perturbe la relajación de Ω , con lo que tendrá un tiempo de relajación efectivo mayor. Los valores de ω_{RW} que se obtienen a partir de la resolución de la SLE siguen la misma dependencia con la temperatura que la viscosidad, como puede verse claramente en la Tabla 3.2. Este resultado apoya la hipótesis de que el *random walk* tiene su origen en la reacción de propagación, ya que este último proceso está gobernado por la difusión y, en consecuencia, tiene la misma dependencia con la viscosidad.

La Figura 3.16 muestra los espectros experimentales registrados al principio de la fotopolimerización del monómero TRIS a temperaturas entre 273 y 393 K, normalizados para facilitar la comparación. El registro se hizo al principio de la polimerización, donde la conversión de monómero en polímero es muy baja, y por tanto, la viscosidad del medio apenas ha aumentado, lo que nos permite asumir que el cambio en la forma de estos espectros es debido fundamentalmente al efecto que la temperatura provoca sobre la rotación interna. Como se puede ver fácilmente en esta figura, los espectros experimentales constan de 13 líneas con intensidades relativas que se desvían de la relación que cabría esperar si el sistema se encontrase en régimen de movimiento rápido (relación 1:1:1:4:3:3:6:3:3:4:1:1:1, Figura 3.2), donde la dinámica interna no afecta a la forma del espectro. En particular, las alturas de los pares internos (líneas 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11 y 12) son menores, y la desviación se hace más pronunciada a medida que disminuye la temperatura.

En la Figura 3.16 se han superpuesto los espectros simulados mediante la Ecuación Estocástica de Liouville a los experimentales. El acuerdo entre ambos es muy

bueno para todo el intervalo de temperaturas considerado, no sólo cualitativamente sino también de forma cuantitativa, ya que reproduce muy bien la variación de las intensidades relativas con la temperatura.

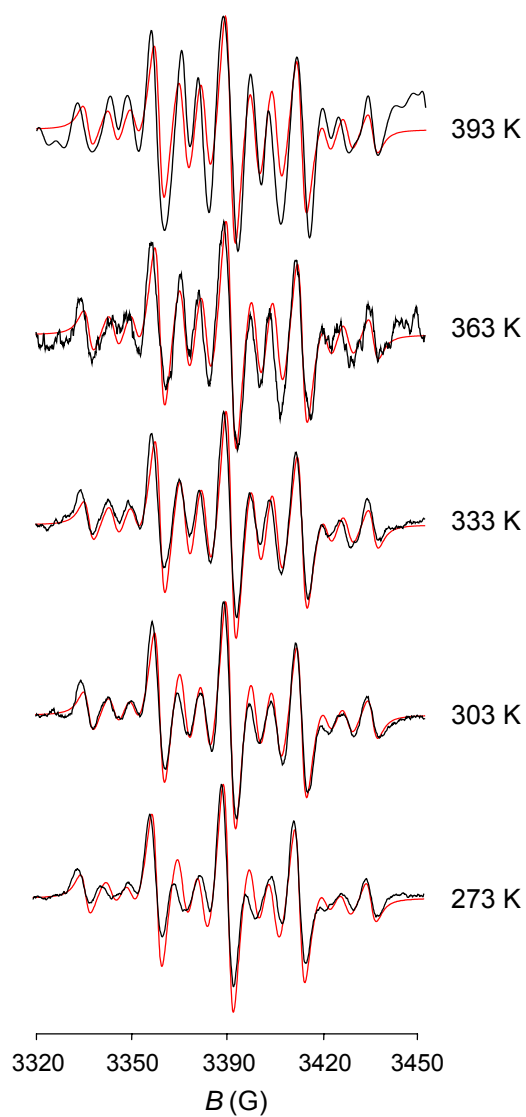


Figura 3.16. Espectros experimentales (negro) y simulados (rojo) de la polimerización del TRIS a diferentes temperaturas.

3.4. CONCLUSIONES

Los espectros de EPR registrados en la polimerización de monómeros metacrílicos presentan una fuerte dependencia con la viscosidad y la temperatura del medio de reacción. Este hecho se ha relacionado con el cambio en el régimen de movimiento del extremo final del radical en propagación.

A medida que avanza la polimerización, el espectro de EPR muestra una evolución en su forma como consecuencia del aumento en viscosidad asociado a la reacción, que hace que la rotación interna del extremo del radical esté cada vez más impedida. Se ha estudiado la movilidad de este radical mediante análisis de sus espectros de EPR en un medio fluido y otro altamente viscoso, que corresponden a los límites de régimen de movimiento rápido y lento, respectivamente.

La variación de la energía conformacional en función del ángulo de rotación interna en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ indica que hay dos conformaciones equivalentes preferentes, cuyas a_{iso} calculadas con B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* son muy próximas a las derivadas del espectro de EPR experimental de 13 líneas registrado a baja conversión, donde el medio es fluido y el radical en propagación rota libremente. A medida que transcurre la reacción, el espectro evoluciona hacia otro de 9 líneas, que se puede simular correctamente mediante superposición de los espectros correspondientes a las conformaciones “congeladas” dentro de una distribución en torno a la más probable y ponderando cada una de ellas según su población de Boltzmann relativa.

Un análisis detallado de la dependencia de los espectros de EPR con la temperatura ha permitido profundizar en el conocimiento de la dinámica interna del extremo del radical en propagación. Para ello, se han simulado los espectros de EPR registrados a diferentes temperaturas utilizando una metodología computacional capaz de proporcionar dichos espectros mediante resolución de la Ecuación Estocástica de Liouville que resulta de la modelización adecuada de la dinámica del radical.

El radical en propagación se ha modelizado como un rotor flexible con un grado de libertad interno, la rotación en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$, cuyo movimiento no es puramente difusivo sino que tiene un componente de trayectoria aleatoria relacionado con la reacción de propagación.

La concordancia entre espectros experimentales y simulados es buena, cualitativa e incluso cuantitativamente, para todo el intervalo de temperatura estudiado, lo que confirma la hipótesis de que la rotación interna en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ es responsable

de la variación de las intensidades relativas de las líneas de los espectros con la temperatura.

3.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Orton, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance*. Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1968.
- [2] Atherton, N. M. *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood: New York, 1993.
- [3] Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*. Academic Press: New York, 1978.
- [4] Weil, J. A.; Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons Inc.: Hoboken (New Jersey), 2007.
- [5] Schneider, D. J.; Freed, J. H. *Adv. Chem. Phys.* **1989**, 73, 387.
- [6] Polimeno, A.; Freed, J. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10995.
- [7] Meirovitch, E.; Igner, D.; Igner, E.; Moro, G.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3915.
- [8] Barone, V.; Polimeno, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4609.
- [9] Polimeno, A.; Zerbetto, M.; Franco, L.; Maggini, M.; Corvaja, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4737.
- [10] Barone, V.; Brustolon, M.; Cimino, P.; Polimeno, A.; Zerbetto, M.; Zoleo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15865.
- [11] Zerbetto, M.; Carlotto, S.; Polimeno, A.; Corvaja, C.; Franco, L.; Toniolo, C.; Formaggio, F.; Barone, V.; Cimino, P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 2668.
- [12] Carlotto, S.; Cimino, P.; Zerbetto, M.; Franco, L.; Corvaja, C.; Crisma, M.; Formaggio, F.; Toniolo, C.; Polimeno, A.; Barone, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11248.
- [13] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca: New York, 1953.
- [14] Walling, C. *Free Radicals in Solution*, Wiley: New York, 1957.
- [15] Kamachi, M. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 82, 207.
- [16] Kamachi, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 269.
- [17] Yamada, B.; Westmoreland, D. G.; Kobatake, S.; Konosu, O. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 565.
- [18] McCaffrey, V. P.; Harbron, E. J.; Forbes, M. D. E. *Macromolecules* **2005**, 38, 3342.
- [19] Shulamith, S. *Advanced ESR Methods in Polymer Research*. Wiley: New Jersey, 2006.
- [20] García, N.; Guzmán, J.; Riande, E.; Calle, P.; Sieiro, C. *Polymer* **2001**, 42, 6425.
- [21] Shen, J.; Tian, Y.; Zeng, Y.; Qiu, Z. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, 8, 615.
- [22] Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1186.
- [23] Kamachi, M.; Kuwae, Y.; Nozakura, S. *Polymer Journal* **1981**, 13, 919.
- [24] Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R. *Macromolecules* **1990**, 23, 1144.
- [25] Shen, J.; Wang, G.; Yang, M.; Zheng, Y. *Polymer International* **1992**, 28, 75.
- [26] Tonge, M. P.; Pace, R. J.; Gilbert, R. G. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3159.
- [27] Karatekin, E.; O'Shaughnessy, B.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1998**, 31, 7992.
- [28] Matsumoto, A.; Giese, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 3758.
- [29] Hesse, C.; Roncin, J. *J. Mol. Phys.* **1970**, 19, 803.
- [30] Griller, D.; Ingold, K. U.; Krusic, P. J.; Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6750.
- [31] Kajiwara, A.; Maeda, K.; Kubo, N.; Kamachi, M. *Macromolecules* **2003**, 36, 526.
- [32] García, N.; Guzmán, J.; Riande, E.; García, F.; de la Peña, J. L.; Calle, P.; Jimeno, M. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3883.
- [33] Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027.
- [34] Heller, C.; McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 1535.
- [35] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma,

- G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [36] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, 1989.
- [37] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [38] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [39] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [40] Hariharan, P.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213.
- [41] Krishnan, R.; Binkley, J.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [42] Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- [43] Duling, D. R. *J. Magn. Res. Series B* **1994**, *104*, 105.
- [44] Harbron, E. J.; McCaffrey, V. P.; Xu, R.; Forbes, M. D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9182.
- [45] Iwasaki, M.; Sakai, Y. *J. Polym. Sci., Part A* **1969**, *7*, 1537.
- [46] Best, M. E.; Kasai, P. H. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2622.
- [47] Tian, Y.; Zhu, S.; Hamielec, A. E.; Fulton, D. B.; Eaton, D. R. *Polymer* **1992**, *33*, 384.
- [48] Ferretti, A. M.; Constante, G.; Ponti, A. *Res. Chem. Intermed.* **2002**, *28*, 159.
- [49] Polimeno, A.; Moro, G.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1090.
- [50] Hughes, B. D. *Random walks and random environments*. Oxford University Press: New York, 1995.
- [51] Vasavada, K. V.; Schneider, D. J.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 647.
- [52] Moro, G.; Freed, J. H. *Large-Scale Eigenvalue Problems*, vol. 127. J. Cullum y R. Willoughby, Mathematical Studies Series, Elsevier: New York, 1986.
- [53] Moro, G.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 3757.
- [54] Moro, G. *Chem. Phys.* **1987**, *118*, 181.
- [55] Tjandra, N.; Feller, S. E.; Pastor, R. W.; Bax, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12562.
- [56] Ryabov, Y. E.; Geraghty, C.; Varshney, A.; Fushman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15432.
- [57] Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.

4

Cinética de la Polimerización Radical de Metacrilatos en Medios Iónicos

4. Cinética de la Polimerización Radical de Metacrilatos en Medios Iónicos

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. Cinética de la Polimerización Radical de Metacrilatos en Estado Estacionario

La polimerización radical de metacrilatos, como se ha indicado en el capítulo anterior, consta de las etapas de iniciación, propagación y terminación,^[1,2] esquematizadas en la Figura 4.1, donde se han indicado las correspondientes constantes de velocidad que controlan cada proceso.

La etapa de iniciación comprende la generación de radicales primarios (P^\bullet) a partir de las moléculas de iniciador (I) y su adición posterior al doble enlace carbono-carbono del monómero (M) para formar los radicales monoméricos iniciales (R^\bullet). La reacción entre los radicales primarios y el monómero depende de sus estructuras, aunque generalmente su constante de velocidad, k_i , es muy elevada ($10^3 - 10^7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),^[3-5] por lo que la velocidad de iniciación vendrá controlada por la constante de descomposición del iniciador, k_d .

La velocidad de producción de radicales primarios, V_i , en el caso de descomposición térmica del iniciador, viene expresada por la siguiente ecuación:

$$V_i = 2 f k_d [I] \quad (4.1)$$

donde $[I]$ es la concentración de iniciador y f su eficacia, que se define como la fracción de radicales producidos en la reacción de homólisis que inician cadenas de polímero.

La siguiente etapa del proceso de polimerización por vía radical es la propagación, en la cual el radical activo va creciendo mediante reacciones sucesivas de adición de

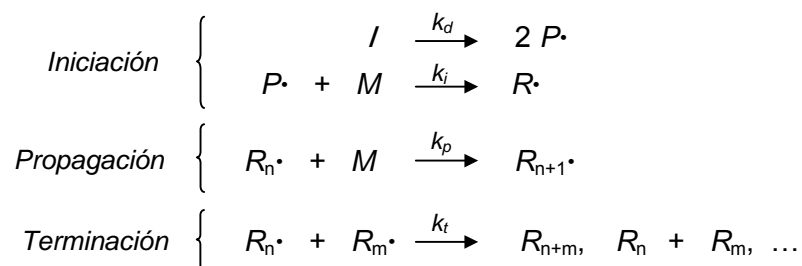


Figura 4.1. Etapas de la polimerización radical.

unidades monoméricas, generalmente adición cabeza-cola, es decir, adición a la parte menos sustituida del doble enlace. Estas reacciones son generalmente muy rápidas, con constantes de velocidad de propagación, k_p , normalmente superiores a $100 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.^[3-7]

La última etapa es la terminación, que se produce principalmente por combinación o desproporción entre dos radicales poliméricos en crecimiento, lo cual genera cadenas macromoleculares inactivas. También son posibles otros procesos de terminación como la transferencia al disolvente o al polímero, pero generalmente predomina la terminación por combinación o desproporción.

La velocidad de terminación, V_t , viene dada por:

$$V_t = \langle k_t \rangle [R]^2 \quad (4.2)$$

donde $[R]$ es la concentración de radicales y $\langle k_t \rangle$ es la constante de terminación promedio, que engloba todos los procesos de terminación. La interpretación del mecanismo de terminación ha sido objeto de muchas investigaciones, y hoy día es universalmente aceptado que las reacciones de terminación están controladas por difusión.^[3-5,8-11] Esto implica que k_t depende de la longitud de cadena y de la concentración de polímero en el medio de reacción, por lo que los valores medidos del coeficiente de velocidad de terminación son valores promedio.

Las constantes de velocidad de terminación suelen ser superiores a $10^6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, mucho mayores que los valores habituales de k_p . A pesar de ello, se obtienen polímeros de elevado peso molecular debido a que la concentración de radicales activos es extremadamente baja ($10^{-8} - 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Un estudio cinético profundo requiere disponer de las constantes absolutas de velocidad de propagación, k_p , y de terminación, $\langle k_t \rangle$, que se pueden estimar por ejemplo a partir de medidas en régimen de estado estacionario, es decir, cuando la velocidad de formación de radicales poliméricos, $d[R]/dt$, es nula, o lo que es lo mismo, la velocidad de iniciación es igual a la de terminación. En polimerizaciones radicales convencionales, el estado estacionario se alcanza unos pocos segundos después del inicio de la reacción, de manera que se cumple:

$$2fk_d[I] = \langle k_t \rangle [R]^2 \quad (4.3)$$

donde se ha considerado que la iniciación es térmica.

La velocidad de polimerización (velocidad de consumo de monómero o de formación de polímero) se puede expresar como:

$$\frac{-d[M]}{dt} \approx k_p [M][R] \quad (4.4)$$

en la que $[M]$ es la concentración de monómero.

La integración de la ecuación anterior para baja conversión y en condiciones de estado estacionario conduce a:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [R] t = k_p \left(\frac{2fk_d[I]_0}{\langle k_t \rangle} \right)^{1/2} t \quad (4.5)$$

donde $[M]_0$ y $[I]_0$ representan la concentración inicial de monómero y de iniciador, respectivamente, y se ha asumido que la concentración de iniciador permanece prácticamente constante.

A partir de medidas de conversión de monómero frente al tiempo a bajas conversiones, se obtiene fácilmente el producto $k_p[R]$ de acuerdo a la expresión anterior. Si además se conoce la concentración de radicales estacionaria, por ejemplo a partir de espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica registrados durante las primeras etapas de la polimerización, es posible determinar los coeficientes de velocidad de propagación y de terminación de dicha reacción.

A pesar de que la reacción de terminación ha sido objeto de estudio durante más de cuatro décadas,^[12] aún hoy día hay problemas en el conocimiento de los procesos moleculares que intervienen en ella, sobre todo a altas conversiones. Esta etapa de la reacción, que es muy compleja, se divide generalmente en tres pasos, que incluyen la migración conjunta de dos radicales en propagación vía difusión traslacional, la reorientación de los centros activos por difusión segmental y finalmente la reacción química entre ellos. La energía de activación de las reacciones entre radicales es muy pequeña, por lo que la terminación es un proceso controlado por difusión, ya sea segmental, normalmente a bajas concentraciones de polímero, o traslacional a conversiones medias o altas. Al aumentar la viscosidad del medio de reacción, el movimiento de las cadenas macromoleculares empieza a estar muy restringido, y esto provoca una disminución significativa en $\langle k_t \rangle$, que se conoce como *efecto gel* o *Norrish-Trommsdorff*.^[13] Este fenómeno de autoaceleración ha sido ampliamente estudiado^[9-11] y se ha intentado explicar según diferentes teorías. En los últimos estadios de la reacción, cuando el medio alcanza tal viscosidad que los macroradicales en crecimiento están embebidos en una matriz polimérica donde prácticamente permanecen inmóviles, no es posible la difusión del centro activo, y la etapa progresa gracias a la difusión y propagación del monómero. Al final de la reacción, el medio puede aproximarse al estado vítreo, y en ese punto incluso los coeficientes de difusión de las pequeñas moléculas, monómero e iniciador, caen de forma apreciable. Entonces no sólo disminuye la

velocidad de terminación, sino que ocurre lo mismo con la de propagación e iniciación. Para evitar que estos fenómenos provocados por el aumento de viscosidad influyan sobre las medidas de k_p y $\langle k_t \rangle$, éstas se suelen realizar a bajas conversiones, donde la viscosidad es baja y, por tanto, se considera que no existen efectos anómalos sobre las constantes de velocidad, especialmente sobre $\langle k_t \rangle$.

4.1.2. Polimerización Radical en Medios Iónicos

En los últimos años ha adquirido gran interés el estudio de polimerizaciones radicales en medios iónicos.^[14-22] En concreto, los líquidos iónicos han atraído la atención de muchos investigadores por su potencial como sustitutos de disolventes orgánicos volátiles^[23-25] y también por la posibilidad de formar parte de los materiales poliméricos, por ejemplo en polímeros conductores, que tienen un gran número de potenciales aplicaciones.^[26-28]

La primera investigación sobre polimerización radical en presencia de líquidos iónicos fue llevada a cabo por Noda *et al.*,^[18] quienes prepararon electrolitos poliméricos mediante polimerización de mezclas entre monómeros vinílicos y sales fundidas de tetrafluoroborato. Refieren que la polimerización es rápida, pero no proporcionan información sobre la cinética de la reacción ni sobre los pesos moleculares de los polímeros obtenidos. Estudios más recientes, entre los que cabe destacar los realizados por Mays *et al.*,^[19,29] Carmichael *et al.*^[20,30] y Vygodskii *et al.*,^[31] han mostrado que la polimerización del metacrilato de metilo en presencia de 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (BMIM PF₆) avanza rápidamente provocando un gran aumento en la viscosidad, y dando lugar a polímeros con pesos moleculares muy altos. Observan que la conversión y el peso molecular son aproximadamente un orden de magnitud superiores a los correspondientes a polimerización en disolución de tolueno o benceno. Estos hechos fueron atribuidos por estos autores a dos posibles causas: *i*) la velocidad de terminación bimolecular prácticamente se anula debido al gran aumento de viscosidad y, consecuentemente, la terminación estaría controlada por la transferencia al disolvente o al monómero, y *ii*) la constante de velocidad de propagación aumenta enormemente en los medios iónicos debido a efectos de entorno locales. Harrison *et al.*^[32,33] realizan también polimerizaciones radicales convencionales de metacrilato de metilo en presencia de BMIM PF₆ y determinan mediante la técnica de Polimerización por Láser Pulsado (*Pulsed Laser Polymerization*, PLP) las constantes de velocidad de propagación (k_p) y terminación (k_t). Mientras que la primera es mayor que en polimerización en bloque, el

coeficiente de velocidad de terminación es considerablemente menor. Sugieren que la disminución de k_t está relacionada con el aumento de viscosidad asociado a las disoluciones en medios iónicos. Una posible explicación que proponen para el aumento de k_p consiste en asumir que se establece una complejación de los macrorradicales por el compuesto iónico, haciendo que disminuya la energía de activación de la reacción de propagación. Además, esta complejación también contribuiría al descenso del valor de k_t ya que introduciría repulsiones electrostáticas entre los radicales en crecimiento.

En general, todas estas polimerizaciones se llevaron a cabo con una proporción muy alta de líquido iónico y normalmente los polímeros obtenidos no eran compatibles con el disolvente excepto en algunos casos, como el poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) que daba lugar a geles transparentes con conductividades alrededor de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 30 °C.^[18] No obstante, estos trabajos apuntan a que la polimerización radical *in situ* de ciertos monómeros en estos medios iónicos puede ser una vía sencilla para preparar electrolitos poliméricos altamente conductores.^[18,34-36]

Otra característica propia de los polímeros generados mediante polimerización radical en medios iónicos es que presentan pesos moleculares mucho más altos que los que se obtienen en disolventes orgánicos clásicos.^[20,37] Este resultado, junto con los bajos valores de k_t determinados, hace pensar que la polimerización en medios iónicos puede dar lugar a radicales “vivos” o, al menos, con cierto carácter persistente.

Estas y otras investigaciones realizadas por diferentes autores con los mismos objetivos, revelan la influencia de las especies iónicas en la polimerización radical de monómeros vinílicos y la necesidad de obtener un conocimiento más profundo de los mecanismos y cinéticas de estas reacciones. Con este propósito, se planteó el estudio de la cinética de la polimerización del metacrilato de 3-[tris(trimetilsililo)propilo] (TRIS), en presencia de una sal iónica, concretamente el trifluorometanosulfonato de litio o triflato de litio. Se eligió este monómero metacrílico porque su cinética de polimerización en ausencia de medio iónico ya había sido bien estudiada por nuestro grupo de investigación^[38,39] y servía, por tanto, como referencia. La interpretación del mecanismo cinético se abordó mediante determinación cuantitativa de las concentraciones de radicales obtenidas por espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica. Además, se determinó el tipo de interacción que se establece entre el monómero y la especie iónica mediante análisis de espectros de Infrarrojos de distintas disoluciones monómero/sal, junto con un estudio de la superficie de energía potencial del sistema monómero-catión.

4.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

El estudio de la influencia de un medio iónico en la cinética de fotopolimerización radical de monómeros metacrílicos se llevó a cabo mediante Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica, registrando espectros a distintos tiempos de la reacción mediante un espectrómetro *Bruker ESP 300* equipado con sistema de control de temperatura *Bruker BVT2000*. (Más detalles del protocolo experimental en el Anexo III).

El monómero utilizado es el metacrilato de 3-[tris(trimetilsililoxi)silil]propilo (TRIS, *Aldrich*, 99%), que fue purificado mediante destilación en alto vacío. El fotoiniciador que se usó fue el 2-2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, (DMPA, *Ciba*), que se recristalizó en metanol y se secó a alto vacío a temperatura ambiente. La sal, trifluorometanosulfonato de litio o triflato de litio (TfLi, *Aldrich*, 99%) también se secó a alto vacío durante 24 horas.

Las reacciones de fotopolimerización en bloque (sin disolvente) se llevaron a cabo en la cavidad del espectrómetro de EPR, a 25 °C y utilizando DMPA con una concentración variable entre $6 \cdot 10^{-3}$ y $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Como se puede ver en la Figura 4.2, los espectros de EPR correspondientes a la fotopolimerización en bloque del TRIS en presencia y ausencia de triflato de litio y registrados inmediatamente después de iniciar la reacción presentan una forma diferente. En el caso de ausencia de sal se registra el espectro de 13 líneas característico de la polimerización convencional de monómeros metacrílicos a baja conversión. Sin embargo, la polimerización con sal da lugar a un espectro en el que los pares internos han solapado y tienen una intensidad relativa mucho menor, generando el espectro propio de medios altamente viscosos desde las primeras etapas de la reacción. Este espectro es similar al simulado en el Capítulo anterior para el límite de movimiento lento (espectro V

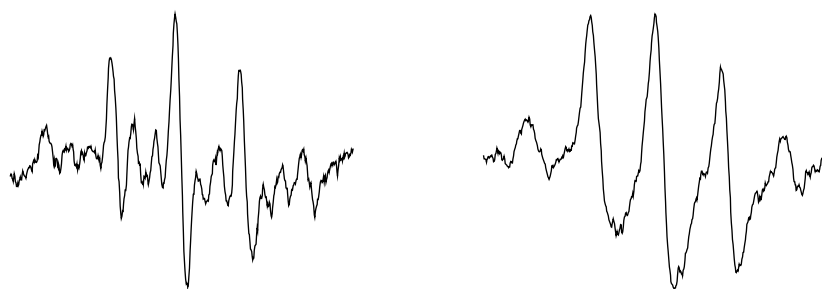


Figura 4.2. Espectros de EPR correspondientes a la fotopolimerización en bloque del TRIS en ausencia (izquierda) y presencia (derecha) de triflato de litio, ambos registrados inmediatamente después de iniciar la reacción.

de la Figura 3.8b), lo que indica que el movimiento del radical en propagación en el caso de polimerización en presencia de la sal iónica está altamente restringido.

Otro efecto muy importante provocado por la presencia de sal iónica en el medio de polimerización es el gran aumento de la intensidad de las señales de resonancia con el avance de la reacción, lo que se traduce en un gran incremento en la concentración de radicales, como se comprueba claramente en la Figura 4.3, donde se han representado los espectros de EPR correspondientes a la fotopolimerización del TRIS con y sin triflato de litio, registrados a diferentes tiempos de reacción. La polimerización en ausencia de compuesto iónico transcurre en régimen de estado estacionario hasta elevada conversión, momento en el cual la concentración de radicales deja de ser constante porque, como es bien conocido, se produce el llamado *efecto gel*.^[38,39] Por el contrario, la presencia de triflato de litio hace que la concentración de radicales aumente de forma continua prácticamente desde el inicio de la reacción, lo que implica que no se alcanza en ningún instante la condición de estado estacionario.

Para comprobar de forma cuantitativa el gran aumento en la concentración de radicales provocado por la presencia de la sal, se determinaron las concentraciones de radicales a distintos tiempos de reacción a partir de los correspondientes espectros de EPR, utilizando TEMPOL como patrón de calibrado (Anexo III). Este resultado se puede observar en la Figura 4.4, donde se muestra la concentración de radicales en función del tiempo de reacción para las fotopolimerizaciones en bloque del TRIS sin sal iónica y con distintas cantidades de la misma. Mientras que la reacción en ausencia de sal transcurre en régimen de estado estacionario hasta elevada conversión, la presencia de triflato de litio hace que la concentración de radicales empiece a aumentar a tiempos más cortos. Se observa que cuanto mayor es la cantidad de triflato de litio, más pronunciado es este efecto, lo que hace pensar que, tal vez, para elevada concentración de compuesto iónico este efecto pueda producirse desde el inicio de la polimerización.

Para tener más información sobre la naturaleza de los radicales presentes en la polimerización en el medio iónico, analizamos cómo se comportan cuando se interrumpe la iluminación y, en consecuencia, cesa la producción de radicales primarios procedentes del iniciador. En la Figura 4.5 se ha representado la concentración de radicales para polimerizaciones del TRIS con y sin sal, en las que las muestras se sometieron a periodos de iluminación y oscuridad alternados. En la reacción del monómero solo, la concentración de radicales se anula a los pocos segundos de apagar la luz. Como cabe esperar, al irradiar de nuevo la muestra se recupera la concentración de radicales que

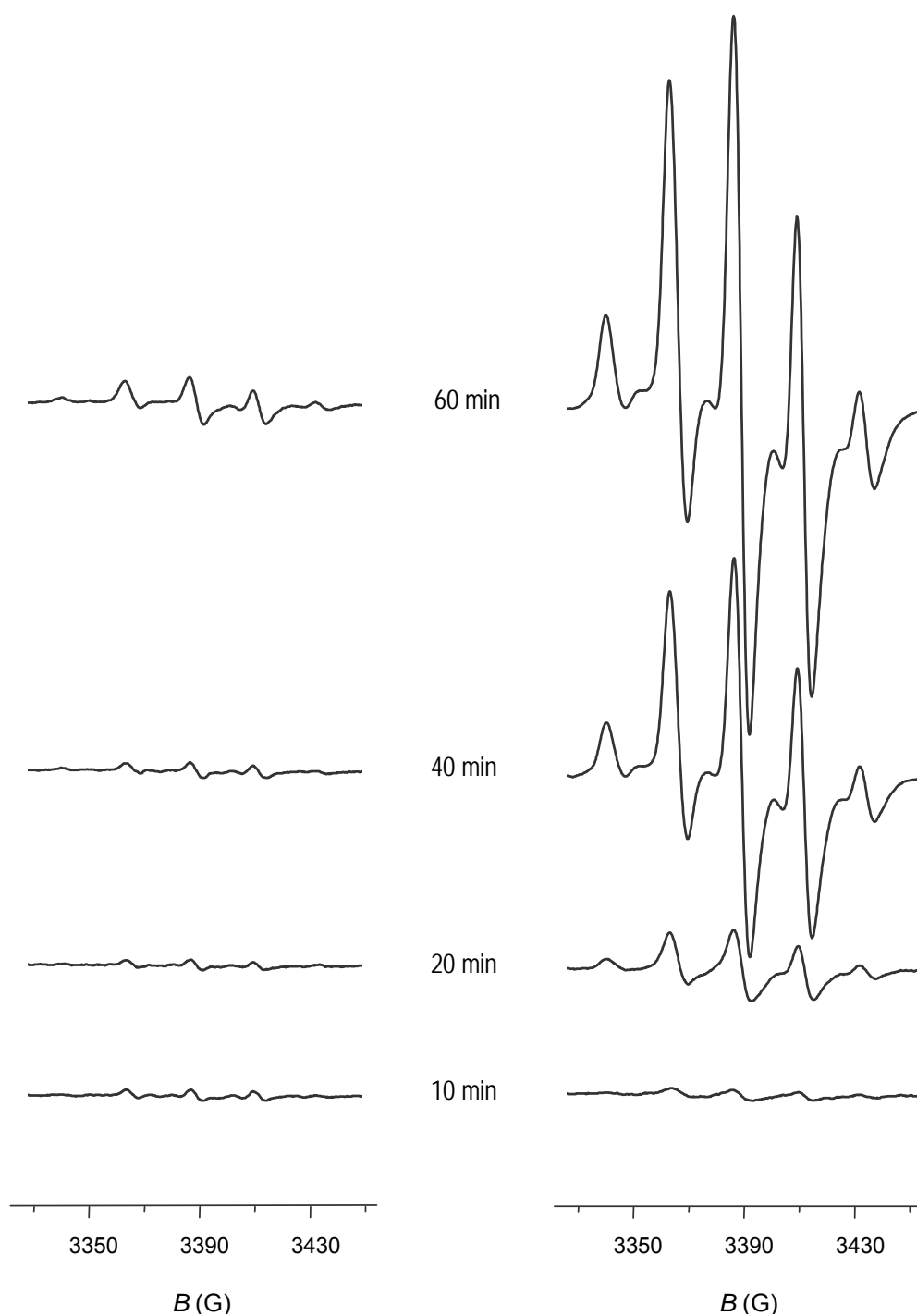


Figura 4.3. Espectros de EPR correspondientes a la fotopolimerización en bloque del TRIS en ausencia (izquierda) y presencia (derecha) de triflato de litio, registrados a diferentes tiempos de reacción.

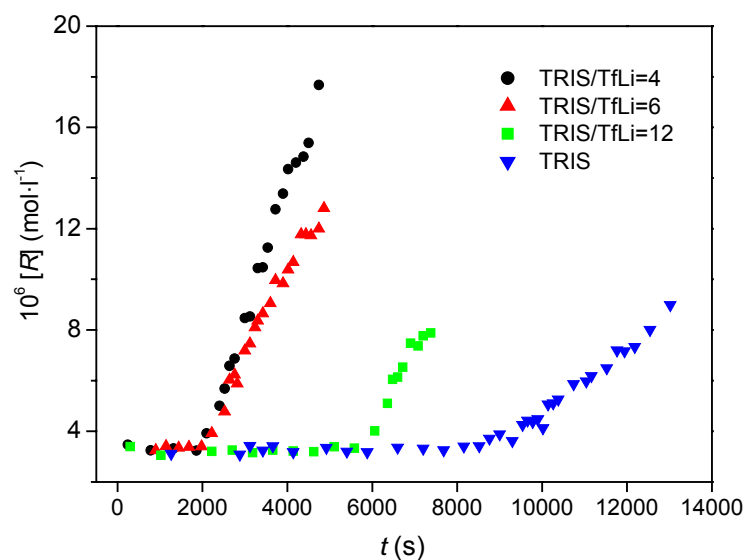


Figura 4.4. Concentración de radicales en función del tiempo de reacción para fotopolimerizaciones en bloque del TRIS sin sal iónica y con distintas cantidades de triflato de litio.

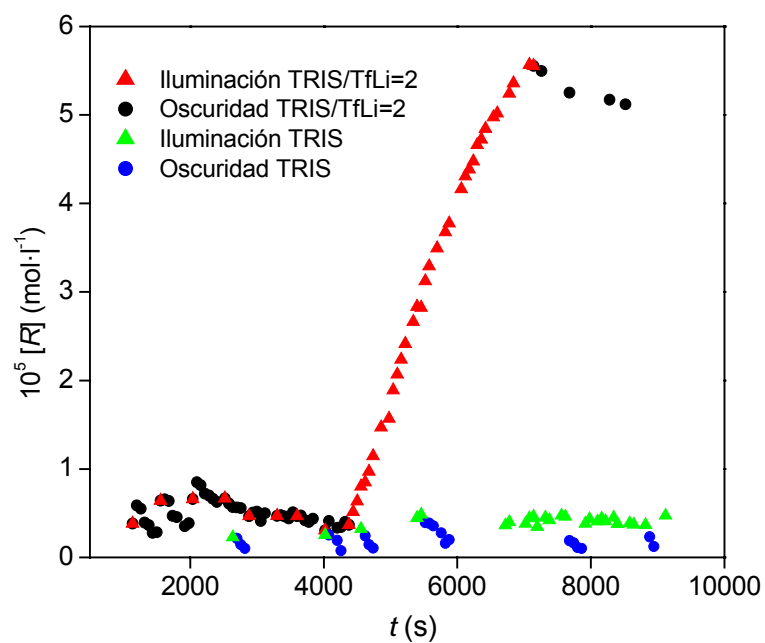


Figura 4.5. Concentración de radicales a distintos tiempos de reacción para la fotopolimerización del TRIS en presencia y ausencia de triflato de litio y para distintos periodos de iluminación y oscuridad.

había antes del periodo de oscuridad. Sin embargo, la presencia de triflato de litio hace que el descenso de la concentración de radicales que se produce cuando se interrumpe la fotoiniciación sea muy pequeño.

A la vista de estos resultados, cabe pensar que el aumento de la concentración de radicales en crecimiento en la polimerización en un medio iónico podría ser debido a que se establece una interacción fuerte entre la sal iónica y el monómero, de tal manera que impide o, al menos, dificulta la terminación entre las cadenas en propagación. Para tener una medida cuantitativa de esta disminución de la velocidad, calculamos la correspondiente constante de velocidad de terminación a partir de medidas de la concentración de radicales con el tiempo de polimerización. La velocidad de formación de radicales en el caso de polimerización con sal viene descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{d[R]}{dt} = V_i - \langle k_t \rangle [R]^2 \quad (4.6)$$

Considerando V_i constante, la integración de esta ecuación lleva a:

$$t = \frac{1}{(\langle k_t \rangle V_i)^{1/2}} \text{Arth} \left(\frac{\langle k_t \rangle}{V_i} \right)^{1/2} [R] \quad (4.7)$$

El ajuste de los datos experimentales de concentración de radicales en función del tiempo según esta ecuación permite obtener los valores de $\langle k_t \rangle$ y V_i . Por ejemplo, la Figura 4.6 muestra los datos y el correspondiente ajuste para el caso de una proporción molar TRIS/TfLi = 2. Los valores de los parámetros cinéticos que se obtienen son: $\langle k_t \rangle = 4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $V_i = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. El valor de $\langle k_t \rangle$ es extremadamente bajo, 3 o 4 órdenes de magnitud menor que los determinados en polimerizaciones convencionales a la misma temperatura.^[38]

Estos valores tan bajos de la constante de velocidad de terminación hacen pensar en un posible carácter “vivo” o “quasi-vivo” de las cadenas radicales generadas en la polimerización en un medio iónico. Para tener la certeza de que este fenómeno está ocurriendo realmente, es necesario probar que una vez creada una cierta concentración de radicales mediante fotoiniciación, la concentración de radicales permanece invariable al interrumpir la iluminación, y que además este efecto se da desde los primeros pasos de la polimerización. Para ello, se realizó un experimento de polimerización del TRIS con triflato de litio (TRIS/TfLi = 2) con un tiempo de iluminación de 3 minutos, tras el cual se interrumpió la iniciación y se midió la concentración de radicales. En la Figura 4.7 se ha representado la variación de la concentración de radicales con el tiempo para este experimento, (a), junto con los correspondientes a polimerización en presencia y

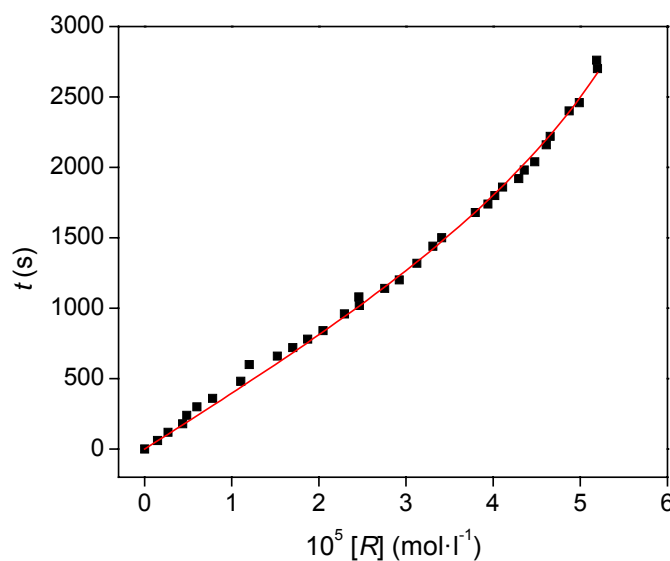


Figura 4.6. Ajuste de los datos experimentales de concentración frente al tiempo de la fotopolimerización del TRIS con triflato de litio (TRIS/TfLi = 2) según la ecuación (4.7).

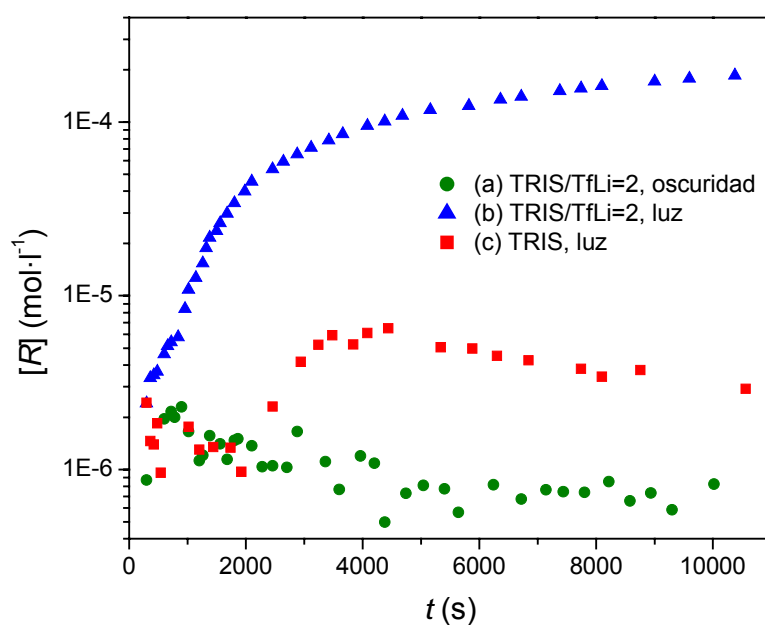


Figura 4.7. Concentración de radicales frente al tiempo de reacción para las polymerizaciones: (a) TRIS/TfLi=2 con iluminación durante 3 minutos y después oscuridad; (b) TRIS/TfLi=2 con iluminación continua; (c) TRIS con iluminación continua.

ausencia de la sal con iluminación continua en ambos casos (experimentos (b) y (c), respectivamente). Como ya se ha comprobado anteriormente, en la polimerización con sal e iluminación continua la concentración de radicales aumenta enormemente desde el inicio de la reacción, mientras que en ausencia de la misma dicha concentración permanece prácticamente constante hasta un tiempo de reacción de aproximadamente 2000 s; tras este periodo aumenta ligeramente hasta que desaparece prácticamente todo el monómero, y finalmente la concentración de radicales disminuye como consecuencia de las reacciones de terminación. Los resultados derivados del experimento en oscuridad permiten afirmar que la polimerización con triflato de litio es “quasi-viva” desde los primeros pasos de la reacción, ya que la concentración de radicales no se anula al interrumpir la iluminación, sino que permanece casi invariable durante un largo periodo de tiempo (mayor de 10000 s), y, por tanto, la polimerización continuará en la oscuridad.

Tras polimerizar las distintas disoluciones, los polímeros obtenidos se precipitaron en metanol con trazas de hidroquinona, para evitar polimerizaciones posteriores, y se determinaron sus distribuciones de peso molecular (*Molecular Weight Distributions*, MWD) mediante la técnica de Cromatografía de Exclusión de Tamaños (*Size Exclusion Chromatography*, SEC), como se indica en el Anexo III. En la Figura 4.8 se muestran las distribuciones para polímeros obtenidos en polimerizaciones del TRIS sin triflato de litio y con una proporción molar TRIS/TfLi = 2, donde se ve claramente que los pesos

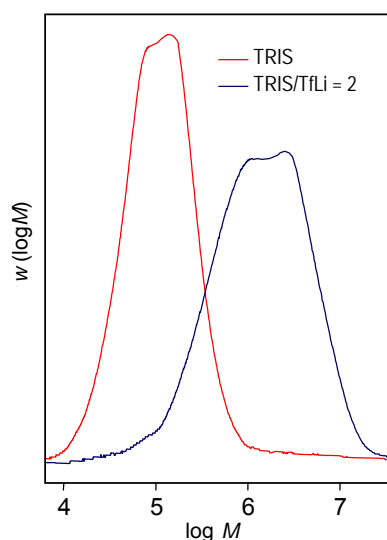


Figura 4.8. Distribuciones de peso molecular de los polímeros generados en presencia y ausencia de triflato de litio.

moleculares de las macromoléculas generadas en presencia de sal son más de un orden de magnitud superiores, tal y como ha sido reflejado en la literatura,^[20,37] lo cual es otra prueba del carácter persistente de estos radicales poliméricos.

En vista de todos estos resultados podemos concluir que en la polimerización de metacrilatos en medios iónicos se produce una disminución muy significativa de la velocidad de terminación, dando lugar a radicales de larga vida capaces de generar cadenas poliméricas de alto peso molecular. Para poder dar una explicación correcta a esta evidencia experimental, es necesario conocer más extensamente la naturaleza de dicha interacción.

4.3. NATURALEZA DE LA INTERACCIÓN MONÓMERO-SAL

Con el fin de conocer el tipo de interacción que se establece entre el compuesto iónico y el monómero metacrílico, se llevó a cabo un estudio teórico preliminar para determinar las posiciones de interacción preferentes y, a continuación, un análisis de los espectros de Infrarrojos (FT-IR) de distintas disoluciones monómero/sal.

4.3.1. Superficie de Energía Potencial del Sistema Monómero-Li⁺

El estudio teórico que se abordó consiste en obtener la superficie de energía potencial del sistema monómero-Li⁺, para lo cual se calculó la energía total del mismo en distintas posiciones del catión.

Se analizaron tres metacrilatos simples, los metacrilatos de metilo (MMA), etilo (EMA) y butilo (BMA). Los resultados obtenidos son similares de forma cualitativa, por lo que se consideraron como adecuados para reproducir el comportamiento general de la familia de los metacrilatos en una primera aproximación.

Los cálculos se realizaron utilizando un modelo que consiste en una malla tridimensional definida por los ejes Cartesianos del monómero y con un espaciado de 1 Å, dentro de la cual está centrado el monómero, como se muestra en la Figura 4.9 para el caso del EMA. El ión Li⁺ se coloca en cada uno de los nudos de la malla, excepto aquéllos en los que se producen solapamientos de átomos. Esto es equivalente a considerar una aproximación del catión hacia el monómero en todas las posibles direcciones, lo cual permite obtener una descripción completa de la superficie de energía potencial de este sistema.

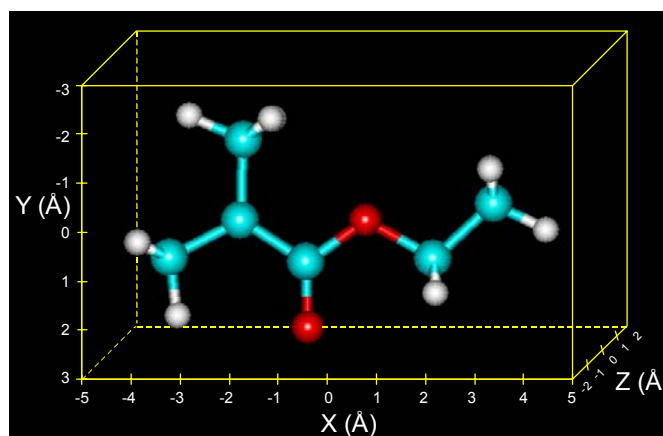


Figura 4.9. Malla tridimensional empleada para el cálculo de la superficie de energía potencial del sistema monómero- Li^+ .

En primer lugar, se optimizó la geometría de los monómeros (metacrilatos de metilo, etilo y butilo) con la combinación B3LYP/6-31G*.^[40-44] A continuación, se hizo un cálculo de energía del sistema completo (monómero- Li^+) en cada punto de la malla, empleando el método MP2^[45] y el mismo conjunto de funciones de base, 6-31G*. Para determinar las superficies de energía potencial de los distintos sistemas monómero- Li^+ consideramos las diferencias de energía entre dicho sistema para cada posición del Li^+ y la suma de las energías de cada componente, es decir, catión y monómero infinitamente separados. Todos los cálculos se realizaron con el programa *Gaussian 03*, versión 6.0, revisión B.03.^[46]

En los tres casos estudiados, la energía mínima está localizada en el plano XY ($Z = 0$), es decir, cuando el Li^+ está localizado en el mismo plano que el esqueleto del monómero. La Figura 4.10 muestra un corte a $Z = 0$ de las superficies de energía potencial obtenidas con MP2/6-31G*. En los tres sistemas se observa un comportamiento similar, caracterizado por la existencia de dos pozos de potencial localizados en las proximidades de los dos átomos de oxígeno. El pozo correspondiente a la coordinación del Li^+ con el oxígeno carbonílico es más profundo que el del éter, como puede apreciarse claramente en la Figura 4.10, y también en la Tabla 4.1, donde se indican las energías relativas de los tres sistemas monómero- Li^+ en los dos pozos, con respecto a las especies separadas.

De estos datos se deduce que se trata de interacciones favorables (signo negativo), con diferencias de energía similares en los tres metacrilatos considerados, en torno a 50 y 30 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para los pozos del carbonilo y el éter, respectivamente. Por lo tanto, podemos concluir que la posición preferente para la interacción entre el catión litio y el

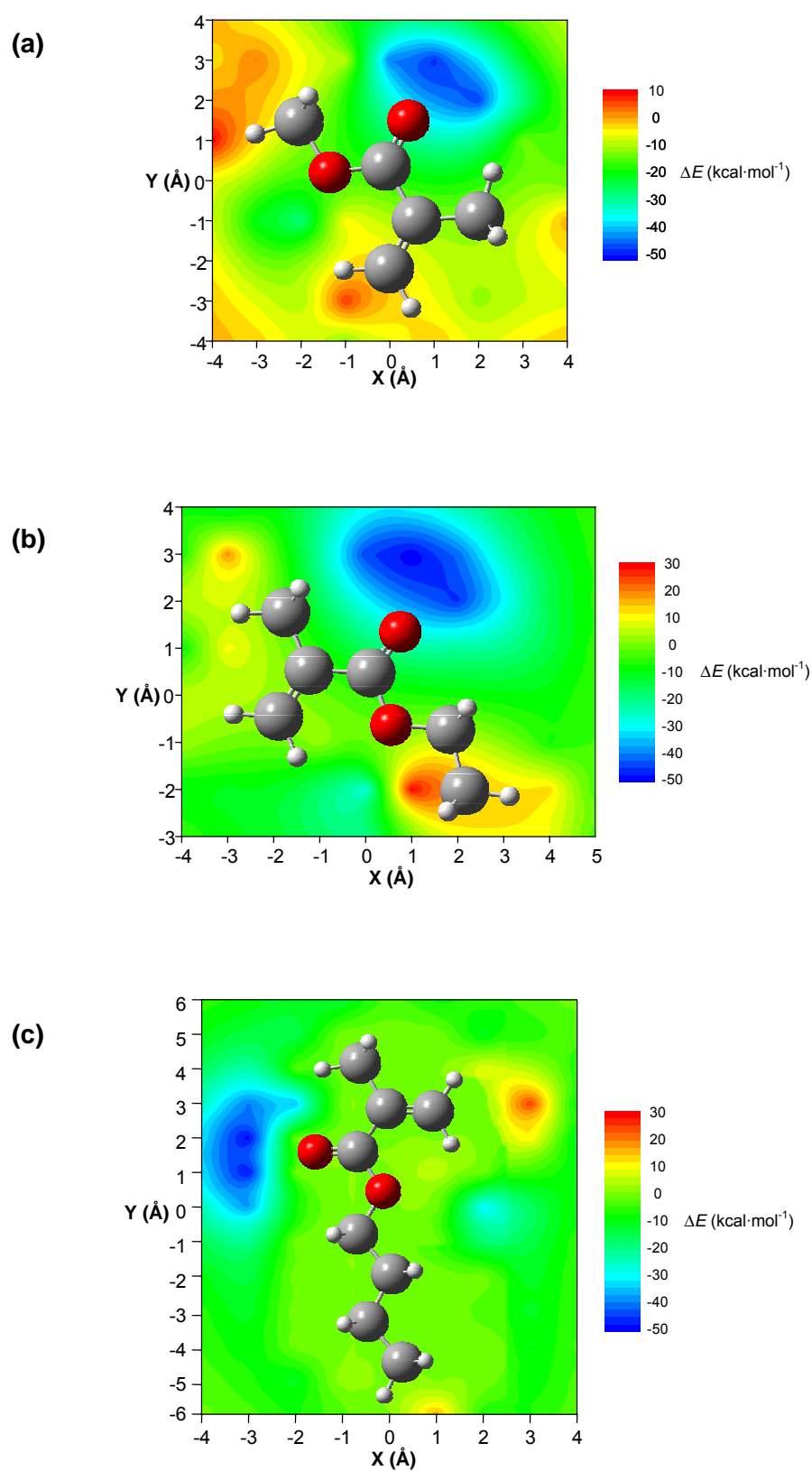



Figura 4.10. Cortes a $Z = 0$ de las superficies de energía potencial de los complejos monómero- Li^+ obtenidas con MP2/6-31G*. (a) MMA-Li^+ , (b) EMA-Li^+ y (c) BMA-Li^+ .

Tabla 4.1. Energías relativas de los complejos monómero-Li⁺ en los dos pozos de potencial respecto de los componentes infinitamente separados, calculadas con MP2/6-31G*.

	ΔE (kcal·mol ⁻¹)	
	Li ... O=C	Li ... O 
Li⁺ – MMA	-47.0	-27.6
Li⁺ – EMA	-49.6	-28.8
Li⁺ – BMA	-49.7	-32.5

monómero metacrílico está en torno al oxígeno carbonílico, ya que es ahí donde está localizado el pozo de potencial más profundo. No obstante, la coordinación del Li⁺ es favorable en las proximidades de ambos oxígenos ya que en los dos se produce una disminución de la energía respecto a la existente cuando los componentes están infinitamente separados, y, por tanto, es posible que se establezcan interacciones en ambos oxígenos del grupo éster.

Una vez obtenidas las superficies de energía potencial de cada sistema monómero-catión, se optimizó completamente la geometría de cada uno de ellos con B3LYP/6-31G*, tomando como partida el punto correspondiente a la mínima energía de la superficie previamente calculada. La Figura 4.11 representa un esquema del sistema monómero-catión, y los datos de distancia O-Li⁺ y ángulo C=O-Li⁺ de la estructura de mínima energía para los tres casos considerados, calculados con B3LYP/6-31G*. La posición del catión es prácticamente la misma en los tres monómeros estudiados: la distancia O-Li⁺ y el ángulo C=O-Li⁺ están en torno a 1.74 Å y 162°, respectivamente, valores que se corresponden con los reportados para otros compuestos con este tipo de interacciones.^[47,48]

4.3.2. Estudio de la Interacción Monómero-Sal Mediante Espectroscopía de Infrarrojos

Para profundizar más en el conocimiento del tipo de interacción que se establece, se analizaron los espectros de Infrarrojos de diferentes disoluciones empleando un espectrómetro FT-IR *Perkin-Elmer Spectrum-One* (más detalles en el Anexo III). Atendiendo a los resultados derivados de los cálculos teóricos, la interacción entre el ión Li⁺ y el monómero tiene lugar en torno a los oxígenos, por lo que la atención se centró especialmente en las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo y éter, aunque

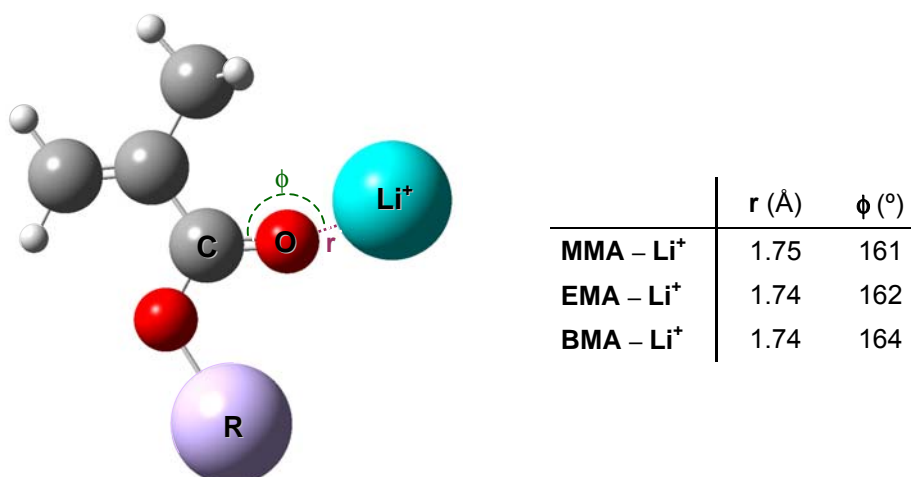


Figura 4.11. Estructura esquemática, distancia O-Li⁺ (r) y ángulo C=O-Li⁺ (ϕ) del sistema monómero-Li⁺ en su mínima energía, calculados con B3LYP/6-31G*. R=–CH₃, –CH₂CH₃ y –(CH₂)₃CH₃ para metacrilato de metilo, etilo y butilo, respectivamente.

también se consideraron las bandas de absorción correspondientes a la deformación del CH₂ del grupo vinílico, así como los cambios en el espectro total.

Los espectros que aparecen en la Figura 4.12 corresponden a la región de tensión del carbonilo en el TRIS sin sal y en tres disoluciones con distinta proporción molar monómero/sal (12, 6 y 2). La adición progresiva de triflato de litio provoca una disminución de la intensidad de la banda del carbonilo a 1722 cm⁻¹, característica del monómero, y el desarrollo de una nueva banda a 1703 cm⁻¹, relacionada con la interacción del ión litio con el monómero.

La Figura 4.13 muestra la región de tensión del éter y de deformación del CH₂ del grupo vinílico en dos monómeros, BMA y TRIS. En este último, no sólo aparecen las bandas de tensión del éter correspondiente al éster (COC) sino también las de los grupos sililoxilo (SiOSi). La comparación entre estos dos espectros nos permite asignar la banda a 1162 cm⁻¹ a la tensión del COC, las bandas a 810 cm⁻¹ y 940 cm⁻¹ a la deformación del CH₂ y las bandas a 750 cm⁻¹, 835 cm⁻¹ y 1044 cm⁻¹ a las vibraciones del grupo SiOSi. Desafortunadamente, el triflato de litio también absorbe en la región espectral 1000 – 1200 cm⁻¹, como muestra la Figura 4.14, lo que dificulta la interpretación de los espectros correspondientes a los sistemas monómero/sal en esta zona del espectro. La tensión SiOSi a 1044 cm⁻¹ y la COC a 1162 cm⁻¹ coinciden con las bandas de vibración IR de la sal. Para el caso del TRIS, la interacción entre el triflato de litio y el monómero se puede detectar analizando las bandas a 750 y 835 cm⁻¹, que son debidas únicamente a las vibraciones SiOSi. Por ejemplo, en la Figura 4.15 se puede apreciar cómo disminuye la

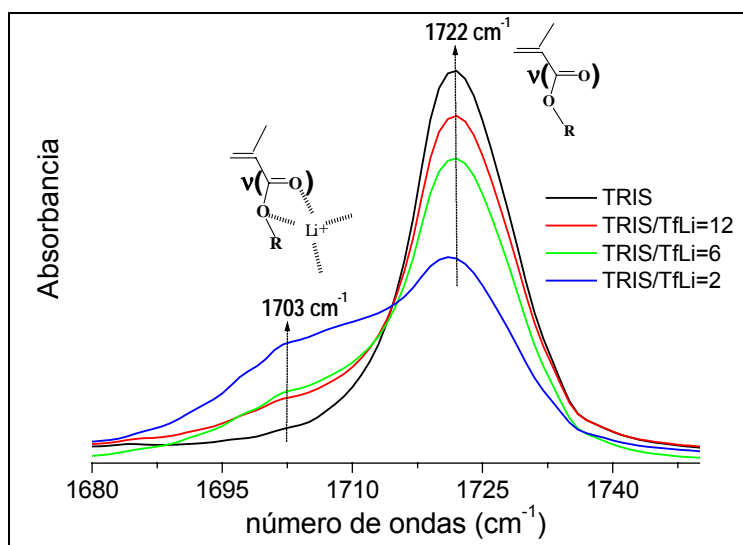


Figura 4.12. Espectros FT-IR de la región de tensión del C=O en disoluciones con distinta proporción TRIS/TflLi.

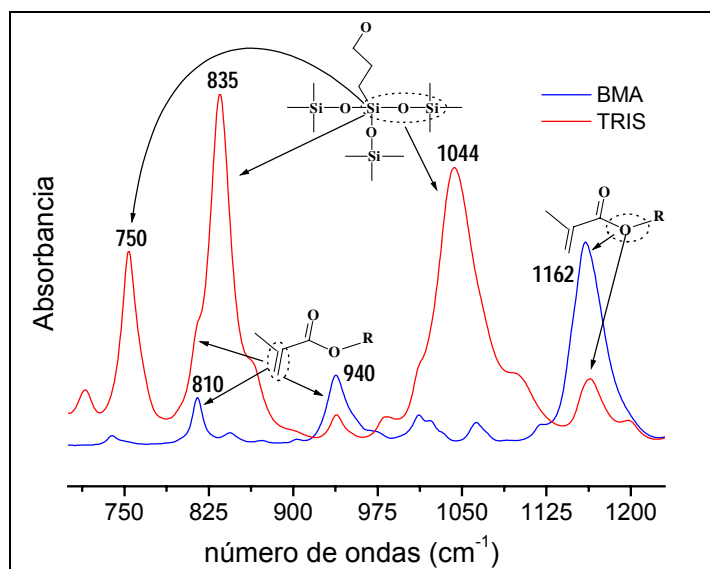


Figura 4.13. Espectros FT-IR de TRIS y BMA en la región 700 - 1300 cm⁻¹: deformación del CH₂ del grupo vinílico y bandas de tensión del COC y SiOSi.

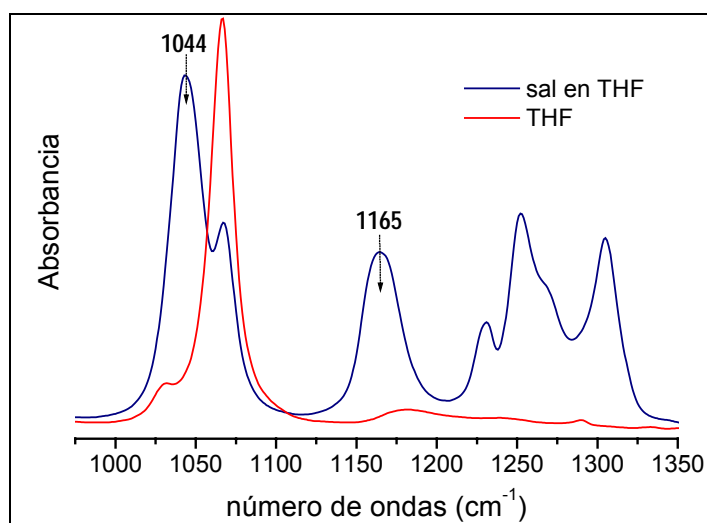


Figura 4.14. Espectros FT-IR del THF y del triflato de litio disuelto en THF.

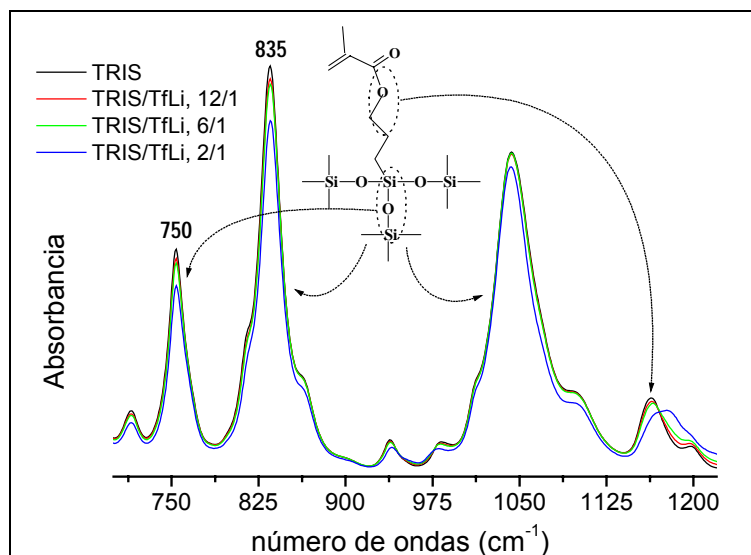


Figura 4.15. Espectros FT-IR de disoluciones con distintas proporción TRIS/TfLi en la región 700 – 1300 cm^{-1} : bandas de tensión COC y SiOSi.

intensidad de estas dos bandas a medida que aumenta la proporción relativa de compuesto iónico. No obstante, es más sencillo evitar la región de absorción de la sal y emplear, por ejemplo, la banda del carbonilo a 1722 cm^{-1} tanto para éste como para los otros monómeros metacrílicos.

Para tener más información sobre la naturaleza real de la interacción entre el ión litio y el grupo éster, se estudió el efecto de la disolución de la sal en dos disolventes: acetona y acetato de etilo. Los espectros de los disolventes con y sin triflato de litio en la región de tensión de sus grupos carbonilo aparecen en la Figura 4.16. En la acetona, la banda muestra un desplazamiento de unos 5 cm^{-1} al añadir la sal iónica, lo cual es característico de la existencia de interacciones intermoleculares entre disolvente y soluto. Sin embargo, el espectro del acetato de etilo se altera de diferente forma; en este caso, igual que ocurre en el monómero metacrílico, la presencia de triflato de litio hace que la banda del carbonilo se divida en dos picos bien definidos, uno permanece exactamente en la misma posición que en el disolvente puro, 1737 cm^{-1} , y otro aparece a 1710 cm^{-1} , es decir, casi 30 cm^{-1} por debajo de la tensión del carbonilo del disolvente. Esto último es característico del desarrollo de una interacción muy fuerte o, más bien, la creación de una especie nueva, como sería en caso de que se esté formando un complejo de coordinación. Por lo tanto, todo el grupo éster está participando en la interacción con el catión, ya que el grupo carbonilo aislado no daría lugar al espectro observado. Este hecho se corresponde con el resultado derivado de los cálculos teóricos anteriormente mencionados, donde se ve claramente que ambas interacciones de los oxígenos del

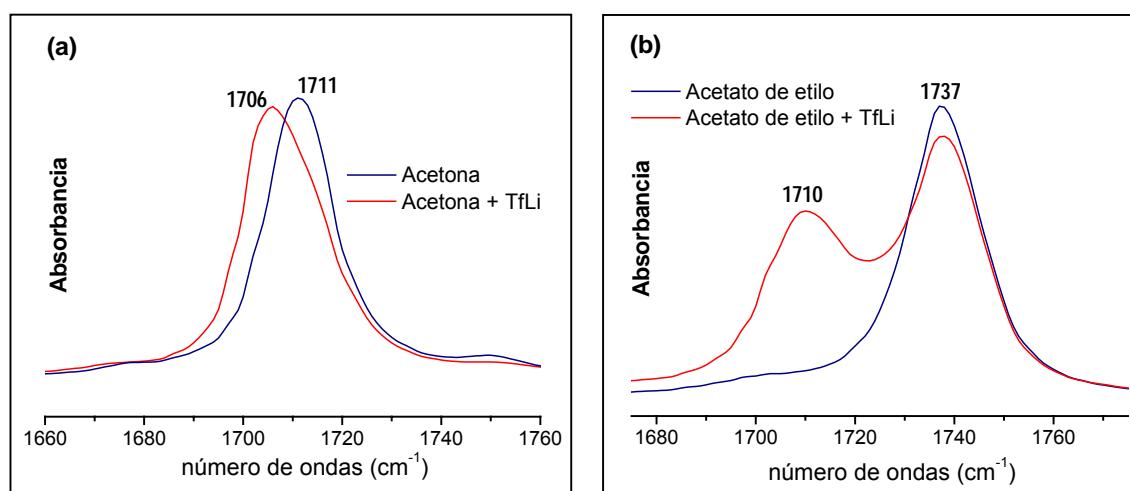


Figura 4.16. Espectros FT-IR de la región de tensión del C=O en disoluciones del triflato de litio en: (a) acetona y (b) acetato de etilo, en relación molar disolvente/sal = 6 para ambas.

grupo éster con el catión son favorables. En definitiva, podemos concluir que tiene lugar la formación de un complejo de coordinación entre el ión litio y el grupo éster, lo cual provoca una modificación fuerte de la estructura electrónica del carbonilo.

Esta complejación del monómero por el compuesto iónico debería ser la responsable de la disminución observada en la velocidad de terminación. Teniendo en cuenta que la reacción de terminación está controlada por difusión, podemos estudiar el efecto de la formación del complejo de coordinación analizando cómo se ve afectada la constante de velocidad de difusión, k_D . Esta constante es proporcional a la distancia a la cual los dos radicales i y j reaccionan instantáneamente, r_{ij} , y a la suma de los coeficientes de difusión de los mismos, D_{ij} , según la expresión:^[49,50]

$$k_D = 4\pi r_{ij} D_{ij} \quad (4.8)$$

Si la reacción se produce entre dos complejos catión-radical, la distancia de reacción es menor ya que se trata de compuestos cargados positivamente y, por tanto, la constante de difusión es menor que la correspondiente a los radicales sin complejar. En consecuencia, la reacción de terminación radical en presencia de sales iónicas debe estar dificultada debido a repulsiones electrostáticas. Esto explica los bajos valores de la constante de terminación determinados mediante espectroscopía de EPR y la existencia de radicales de larga vida en el medio de reacción, capaces de generar polímeros de alto peso molecular.

4.4. CONCLUSIONES

El análisis mediante espectroscopía FT-IR de la interacción que se establece entre un monómero metacrílico y una sal de litio, concretamente el trifluorometanosulfonato de litio, indica que se forma un complejo de coordinación entre el catión y el grupo éster del monómero. Este resultado se ve apoyado por los datos obtenidos a partir de cálculos teóricos de las superficies de energía potencial de distintos sistemas monómero- Li^+ , que muestran que la coordinación del catión es favorable en las proximidades de los dos oxígenos del grupo éster.

En la polimerización de metacrilatos en presencia de dicha sal se observa un gran aumento de la intensidad de las señales de los espectros de EPR. El complejo de coordinación formado entre el catión litio y el grupo éster del monómero dificulta o incluso puede llegar a impedir la reacción de terminación debido a repulsiones electrostáticas. Como consecuencia, la constante de velocidad de terminación disminuye

significativamente, dando lugar a la existencia de cadenas poliméricas “quasi-vivas”.

Los polímeros sintetizados en presencia de triflato de litio muestran pesos moleculares mucho mayores que en ausencia de la sal, lo que constituye otra prueba del carácter persistente de los radicales generados.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca: New York, 1953.
- [2] Walling, C. *Free Radicals in Solution*. Wiley: New York, 1957.
- [3] Odian, G. *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience: New York, 1981.
- [4] Moad, G.; Solomon, D. H. *The chemistry of free radical polymerization*. Pergamon: Oxford, 1995.
- [5] Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polymerization*. ACS Symposium Series; Am. Chem. Soc.: Washington D.C, 1997.
- [6] Davis, T. P.; O'Driscoll, K. F.; Piton, M. C.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1989**, 22, 2785.
- [7] Huang, D. M.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1998**, 31, 5175.
- [8] Buback, M.; Kowollik, C. *Macromolecules* **1999**, 32, 1445.
- [9] O'Neil, G. A.; Torkelson, J. M. *Macromolecules* **1999**, 32, 411.
- [10] Russell, G. T.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *Macromolecules* **1992**, 25, 2459.
- [11] Russell, G. T.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *Macromolecules* **1993**, 26, 3538.
- [12] Benson, S. W.; North, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1339.
- [13] O'Neil, G. A.; Torkelson, J. M. *Trends Polym. Sci.* **1997**, 5, 349.
- [14] Watanabe, M.; Yamada, S.; Ogata, N. *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 2285.
- [15] Fuller, J.; Breda, A. C.; Carlin, R. T. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L67.
- [16] Hirao, M.; Ito-Akita, K.; Ohno, H. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 534.
- [17] Ohno, H. *Electrochimica Acta* **2001**, 46, 1407.
- [18] Noda, A.; Watanabe, M. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 1265.
- [19] Zhang, H.; Bu, L.; Li, M.; Hong, K.; Visser, A. E.; Rogers, R. D.; Mays, J. W. *ACS Symposium Series* **2002**, 818, 114.
- [20] Carmichael, A. J.; Haddleton, D. M. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [21] Kubisa, P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 4675.
- [22] Zhang, H.; Hong, K.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2002**, 35, 5738.
- [23] Vygodskii, Y. S. *Macromol. Rapid Comm.* **2002**, 23, 676.
- [24] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [25] Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3772.
- [26] Margolis, J. *Conductive Polymers and Plastics*. Chapman and Hall: London, 1989.
- [27] MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Somarisi, N. L. D. *Conducting Polymers: Special Applications*. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1987.
- [28] Salaneck, W. R.; Clark, D. T.; Samuelsen, E. J. *Science and Application of Conducting Polymers*. IOP Publishing: Bristol, 1991.
- [29] Hong, K.; Zhang, H.; Mays, J. W.; Visser, A. E.; Brazel, C. S.; Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 13, 1368.
- [30] Carmichael, A. C.; Haddleton, D. M.; Bon, S. A. F.; Seddon, K. R. *Chem. Commun.* **2000**, 22, 1237.
- [31] Vygodskii, Y. S.; Mel'nik, O. A.; Lozinskaya, E. I.; Shaplov, A. S. *Polym. Sci. Part A.* **2004**, 46, 347.
- [32] Harrison, S.; Mackenzie S. R.; Haddleton, D. M. *Chem. Commun.* **2002**, 2850.
- [33] Harrison, S.; Mackenzie S. R.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* **2003**, 36, 5072.
- [34] Shin, J. H.; Henderson, W. A.; Passerini, S. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 1016.
- [35] Lewandowski, A.; Swiderska, A. *Solid State Ionics* **2004**, 169, 21.
- [36] Shin, J. H.; Henderson, W. A.; Passerini, S. *Electrochem. Solid State Lett. A* **2005**, 8, 125.
- [37] Perrier, S.; Davis, T. P.; Carmichael, A. J.; Haddleton, D. M. *European Polymer Journal* **2003**, 39, 417.

- [38] García, N.; Guzmán, J.; Riande, E.; Calle, P.; Sieiro, C. *Polymer* **2001**, *42*, 6425.
- [39] García, N. *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos, 2001.
- [40] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [41] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [42] Hariharan, P.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213.
- [43] Krishnan, R.; Binkley, J.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [44] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [45] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [46] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [47] Setzer; W. N.; von Schleyer, R. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353.
- [48] Feller, D.; Glendening, E. D.; Kendall, R. A.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4981.
- [49] Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Roberts, J. L. *Electrochemistry for Chemists*. John Wiley & Sons, Inc: New York, 1995.
- [50] Ku, C. C.; Liepins, R. *Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles*. Hanser-Gardner Publications: Munich, 1987.

5

Cinética de la Postpolimerización Radical de Metacrilatos

5. Cinética de la Postpolimerización Radical de Metacrilatos

5.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos más importantes en la polimerización por radicales libres (*Free Radical Polymerization*, FRP) es la determinación precisa de las constantes de velocidad de propagación (k_p) y terminación (k_t) implicadas en estas reacciones, ya que ambos coeficientes controlan la cinética de reacción y las propiedades del polímero final. Mientras que la obtención de valores precisos de k_p es posible, en principio, mediante espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) o mediante la técnica de Polimerización por Láser Pulsado junto con Cromatografía de Exclusión de Tamaños (*Pulsed Laser Polymerization – Size Exclusion Chromatography*, PLP-SEC),^[1-3] no ocurre lo mismo con k_t , ya que la reacción de terminación está controlada por difusión incluso en las primeras etapas de la polimerización, lo que hace que k_t tenga una fuerte dependencia con la longitud de cadena de los macroradicales en crecimiento y, por tanto, sólo es posible determinar un valor promedio de esta magnitud para experimentos de FRP en estado estacionario.^[4,5]

Muchos investigadores han desarrollado modelos y experimentos para expresar cuantitativamente los efectos de la conversión y la longitud de cadena sobre la constante de terminación,^[4-22] especialmente para determinar su valor para la reacción entre radicales de similar longitud de cadena.^[23-27] Una de las vías, propuesta por Karatekin *et al.*,^[15] se basa en determinar dicha constante en experimentos en los que se generan radicales de larga vida, ya que en esas circunstancias los radicales de cadena corta habrían desaparecido y, por tanto, los radicales supervivientes tendrían longitudes similares.

Se han observado radicales en propagación de larga vida para reacciones a alta conversión o medios entrelazados, donde la terminación bimolecular de radicales poliméricos está desfavorecida^[14] y también para fotopolimerización de ciertos monómeros en el gel formado por ácido hidroxisteárico,^[28] como es el caso del itaconato de di-2-etilhexilo. En este último experimento se observó que los polímeros resultantes se caracterizan por tener distribuciones de peso molecular bimodales, que se explicaron considerando que la polimerización no cesa cuando se apaga la luz iniciadora, sino que

continúa durante un largo periodo, conocido como postpolimerización en la oscuridad.^{[28-}

^{34]} Durante la etapa de fotopolimerización se genera polímero de bajo peso molecular mientras que los radicales de larga vida, que sobreviven durante la postpolimerización, forman polímero de alto peso molecular.

De acuerdo con el planteamiento anterior, en las reacciones de polimerización en las que se obtienen macroradicales de larga cadena debe existir una cierta cantidad de radicales con un tiempo de vida promedio largo, de manera que la polimerización debería producirse también en ausencia de una fuente de radicales que inicien la reacción. Esto significa que se podrían preparar polímeros de muy alto peso molecular mediante la creación de manera convencional de una cantidad de radicales suficiente (polimerización inducida) y dejando después que los radicales persistentes continúen la reacción (postpolimerización). Siguiendo esta idea, se planteó como objetivo estudiar la cinética del proceso de postpolimerización de cuatro monómeros, los metacrilatos de metilo (MMA), butilo (BMA), dodecilo (DMA), y 3-[tris(trimetilsililoxi)silil]propilo (TRIS), así como las características más destacables de los polímeros generados de esta manera. El procedimiento experimental seguido consiste en iniciar las reacciones por vía fotoquímica y, en un instante determinado, interrumpir la generación de radicales primarios, momento en el cual se inicia la postpolimerización en la oscuridad. La evolución del sistema se puede seguir mediante medidas de conversión-tiempo, a partir de las cuales se obtienen los parámetros característicos de la cinética de este segundo periodo. Estos resultados cinéticos junto con las distribuciones de peso molecular de los polímeros generados, permiten además obtener las constantes de transferencia al monómero y al iniciador para distintas reacciones de polimerización.

5.2. COEFICIENTE DE VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN

Uno de los parámetros fundamentales en el estudio de la cinética de las reacciones de postpolimerización es el coeficiente de velocidad de propagación, k_p . El metacrilato de metilo es el monómero más estudiado de esta familia, por lo que hay disponibles en la literatura valores de k_p de la polimerización del mismo en distintas condiciones experimentales. Por este motivo, este dato para el MMA se tomó de la literatura,^[2] $k_p = 327 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Sin embargo, los valores de k_p de BMA, DMA y TRIS se determinaron experimentalmente empleando las técnicas combinadas de Polimerización por Láser Pulsado y Cromatografía de Exclusión de Tamaños.^[35] En el Anexo III de la presente

Memoria se dan más detalles de estas técnicas experimentales.

El proceso de Polimerización por Láser Pulsado proporciona distribuciones de peso molecular (MWD) muy características, que pueden ser determinadas mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaños, como el ejemplo mostrado en la Figura 5.1. El grado de polimerización (número de unidades monoméricas) de las cadenas de polímero iniciadas mediante estos pulsos cortos viene dado por:^[35]

$$L_i = i k_p [M] t_0 \quad i = 1, 2, 3 \dots \quad (5.1)$$

donde L_i es la longitud de cadena del polímero formado en i pulsos, $[M]$ es la concentración de monómero y t_0 es el intervalo de tiempo entre dos pulsos consecutivos. Los picos de mayor orden ($i = 2, 3, \dots$) aparecen cuando las cadenas en crecimiento sobreviven a la terminación uno o más pulsos. El primer punto de inflexión de la distribución se produce para $M_1 = L_1 \cdot M_0$, donde M_0 es el peso molecular del monómero. Por tanto, podemos calcular el valor de k_p considerando la ecuación (5.1) para el caso $i = 1$, y determinando L_1 a partir del primer máximo de la derivada de la MWD.

Siguiendo este procedimiento, se llevó a cabo la polimerización de los monómeros BMA (Fluka, 99%), DMA (Fluka, 97%) y TRIS (Aldrich, 98%) mediante descomposición del fotoiniciador DMPA (Aldrich, 99%) con un láser pulsado que trabaja a 355 nm, empleando un tiempo de repetición de pulso, t_0 , entre 0.1 y 0.3 s. Las muestras se sometieron al láser pulsando un periodo de tiempo suficiente para convertir en torno al 3% del monómero en polímero. Una vez alcanzada la conversión deseada, los polímeros resultantes se precipitaron en metanol con trazas de hidroquinona y se determinaron sus distribuciones de peso molecular mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaños.

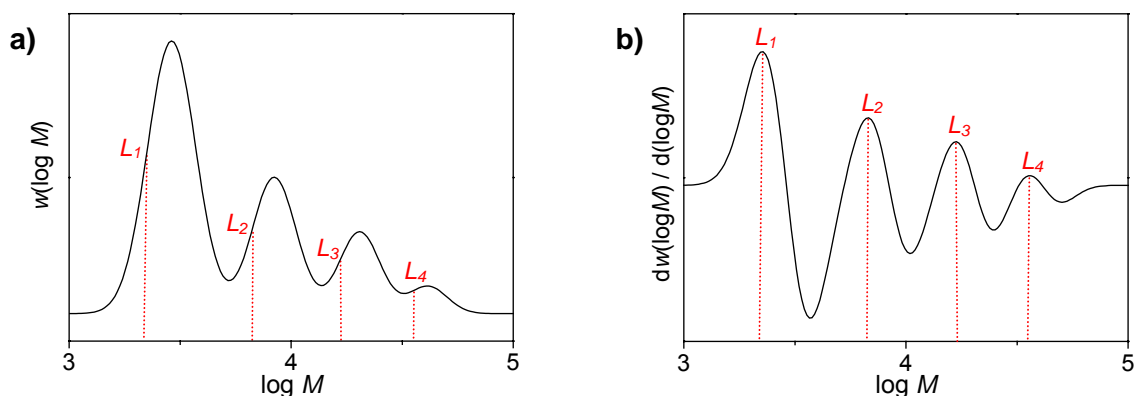


Figura 5.1. a) Distribución de pesos moleculares (MWD) logarítmica para un experimento de PLP determinada mediante SEC. b) Derivada de la MWD. Se ha indicado en ambos casos la posición de la longitud de cadena, L_i , para los radicales poliméricos que han sobrevivido i pulsos.

Las curvas de primera derivada de las MWD para la polimerización de BMA, DMA y TRIS a 25 °C se muestran en la Figura 5.2, donde se ha señalado con un asterisco la posición del primer punto de inflexión de cada una. A partir de los pesos moleculares correspondientes a esos puntos, se calcularon los valores de k_p , que son: 334, 392 y 433 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ para BMA, DMA y TRIS, respectivamente.

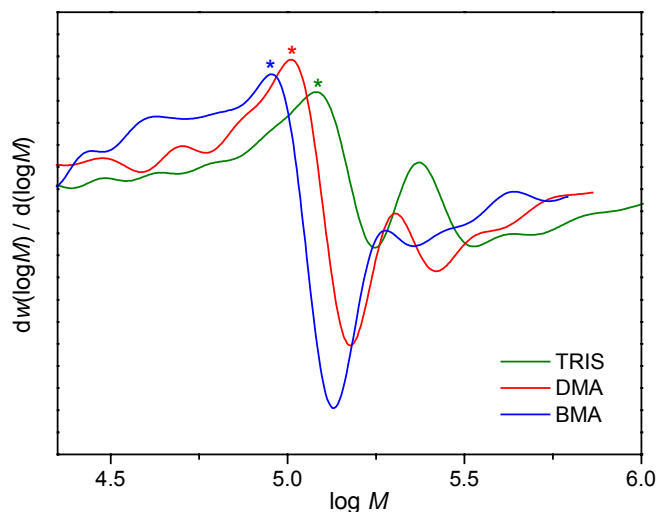


Figura 5.2. Primera derivada de las MWD correspondientes a las polimerizaciones iniciadas con láser pulsado de BMA, DMA y TRIS. Los asteriscos indican los primeros puntos de inflexión.

5.3. COEFICIENTE DE VELOCIDAD DE TERMINACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE RADICALES

Una vez obtenido el coeficiente de velocidad de propagación, se continuó el estudio cinético del proceso de postpolimerización con la determinación del coeficiente de velocidad de terminación y de la concentración de radicales durante la etapa de ausencia de iniciación. El procedimiento seguido para este estudio consiste en un primer periodo de fotoiniciación mediante luz ultravioleta (UV), tras el cual se interrumpe la generación de radicales primarios (se apaga la lámpara UV) dando lugar a la postpolimerización en la oscuridad. En primer lugar, se midió la concentración de radicales durante el periodo de fotoiniciación, $[R]_i$, y a continuación se aplicaron las correspondientes ecuaciones cinéticas a la etapa de oscuridad para determinar el coeficiente de velocidad de terminación y la concentración de radicales en estas nuevas condiciones, $\langle k_t \rangle$ y $[R]_{osc}$, respectivamente.

Se prepararon disoluciones de cada monómero con concentraciones de los iniciadores DMPA y 2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolinopropiofenona (MMMP, *Aldrich*, 98%) entre 0.007 y 0.03 mol·l⁻¹ y se sometieron a varios ciclos de congelación-vacío-descongelación para eliminar el oxígeno disuelto. Las disoluciones desgasificadas se colocaron en una cubeta óptica cerrada (camino óptico 5 mm) con control de temperatura a 25 °C. La fotopolimerización de las mezclas de reacción se hizo dentro de un *cross-linker UV* (UVP, modelo CL-1000L) que trabaja a $\lambda = 365$ nm. Los tiempos de exposición a la luz UV variaron entre 30 s y 25 min dependiendo del monómero, el tipo y concentración de iniciador, así como de la conversión deseada.

La concentración de monómero se monitorizó mediante espectroscopía FT-IR, centrando la atención en la región del primer sobretono de las vibraciones de tensión del enlace C-H del grupo vinilo (en torno a 6170 cm⁻¹). El primer espectro tras la exposición a la luz UV, que da la conversión de monómero inicial, fue registrado en todas las reacciones 1 minuto después del periodo de iluminación.

La concentración de radicales estacionaria durante la polimerización fotoinducida, $[R]_f$, se puede estimar representando los cambios en la concentración de monómero con el tiempo de iluminación, t_f , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{[M]_{0,f}}{[M]_f} = k_p [R]_f t_f \quad (5.2)$$

donde $[M]_{0,f}$ y $[M]_f$ son, respectivamente, las concentraciones de monómero inicial e instantánea en el periodo de fotopolimerización.

En la Figura 5.3 se han representado las variaciones de la concentración de monómero con el tiempo de exposición a la luz UV para polimerizaciones en bloque de MMA, BMA, DMA y TRIS a 25 °C y con una concentración de DMPA de 0.03 mol·l⁻¹. En estas gráficas es posible distinguir para todos los monómeros una región de estado estacionario durante la cual la concentración de radicales es constante y, por tanto, se puede aplicar la ecuación (5.2). Los ajustes lineales de los datos proporcionan los valores del producto $k_p[R]_f$, a partir de los cuales es posible obtener $[R]_f$, ya que las constantes k_p han sido determinadas en el apartado anterior. Los valores de $[R]_f$ resultantes, indicados en la Tabla 5.1, están en acuerdo con los reportados por otros autores para polimerizaciones fotoiniciadas bajo condiciones de reacción similares.^[9] La concentración de radicales durante la fotopolimerización es mayor para TRIS y DMA que para BMA y MMA, ya que éstos últimos tienen valores mayores de $\langle k_t \rangle$ en condiciones de estado estacionario.

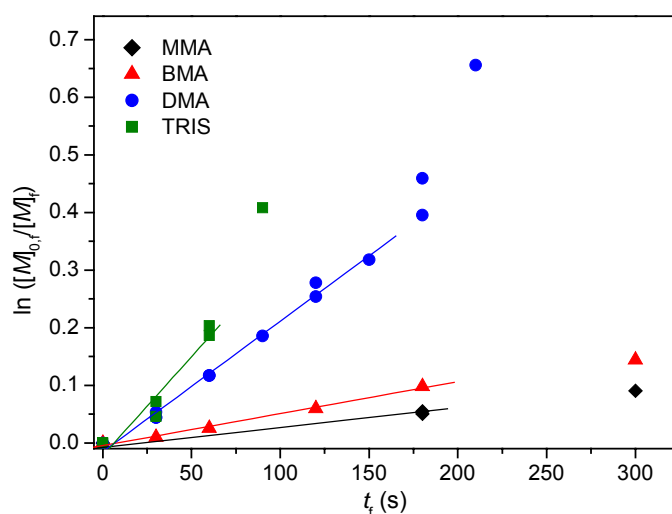


Figura 5.3. Variación de la concentración de monómero con el tiempo para las polimerizaciones fotoiniciadas de MMA, BMA, DMA y TRIS con $[DMPA] = 0.03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Las rectas son los ajustes lineales para la región de estado estacionario (ecuación (5.2)).

Tabla 5.1. Concentración de radicales durante el periodo de polimerización fotoiniciada.

monómero	[DMPA] ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	[MMMP] ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$10^6 [R]_f$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
MMA	0.03	—	1.06
MMA	—	0.02	0.57
MMA	—	0.03	0.72
BMA	0.03	—	1.66
DMA	0.03	—	5.79
TRIS	0.03	—	7.92

Con el fin de analizar el efecto del tipo y concentración de iniciador, se polimerizó el monómero MMA en las mismas condiciones que en los casos anteriores, pero utilizando como iniciador MMMP con dos concentraciones: 0.02 y $0.03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. La Figura 5.4 muestra la evolución de la concentración de MMA con el tiempo de fotopolimerización para experimentos con ambos iniciadores, donde se ve claramente que la concentración de radicales estacionaria es mayor en la polimerización con DMPA que en la iniciada con MMMP a la misma concentración, lo que implica que la velocidad de polimerización es mayor cuando se usa el primer iniciador. Además, como es de esperar, $[R]_f$ aumenta con la concentración de iniciador (Tabla 5.1).

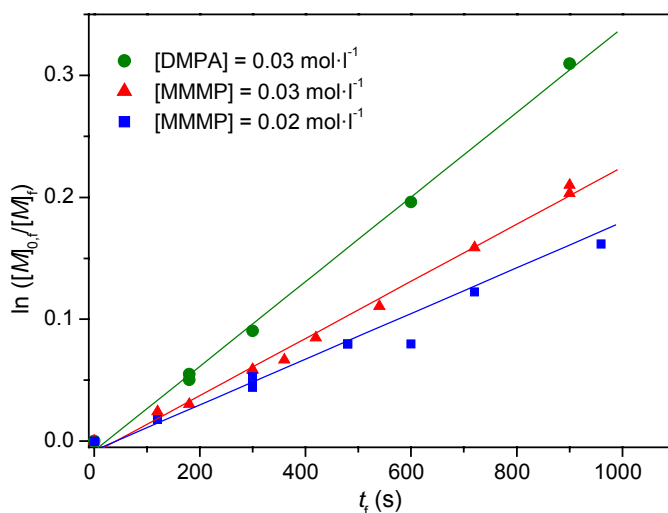


Figura 5.4. Variación de la concentración de MMA con el tiempo para polimerizaciones fotoiniciadas con diferente iniciador y distintas concentraciones del mismo. Las rectas son los ajustes lineales para la región de estado estacionario (ecuación (5.2)).

Una vez determinados los valores de la concentración de radicales en el periodo de iluminación, se estudió la cinética durante la oscuridad, es decir, después de que el estado estacionario se interrumpiera apagando la fuente de radicales primarios. Para ello, se mantuvieron las muestras dentro de la cavidad IR tras el periodo de fotopolimerización y se siguieron midiendo los cambios de la concentración de monómero con el tiempo de postpolimerización de forma similar a como se hizo en la primera etapa.

En la Figura 5.5 aparece como ejemplo la serie de espectros IR correspondiente a una postpolimerización del TRIS en la que la conversión de monómero alcanzada durante el tiempo de iluminación, x_f , fue del 18% y en el periodo de oscuridad, x_{osc} , llegó al 29%.

En las Figuras 5.6 a 5.10 se han representado cinéticas de la postpolimerización de los cuatro monómeros estudiados, en las que la luz se apagó cuando la conversión durante el periodo de iluminación era diferente. Estas curvas indican que la conversión de monómero en el tiempo de oscuridad es considerablemente alta, incluso a concentración inicial de polímero muy baja (menos del 5%), lo que significa que la concentración de radicales que sobreviven tras interrumpir la iluminación es significativa.

En general, las velocidades de iniciación de los fotoiniciadores en ausencia de luz son consideradas despreciables o incluso nulas, pero dado el largo tiempo de los experimentos llevados a cabo en este trabajo, se consideró que era necesario comprobar experimentalmente que no se produce descomposición del iniciador durante la postpolimerización. Para ello, se realizaron varios experimentos con ambos

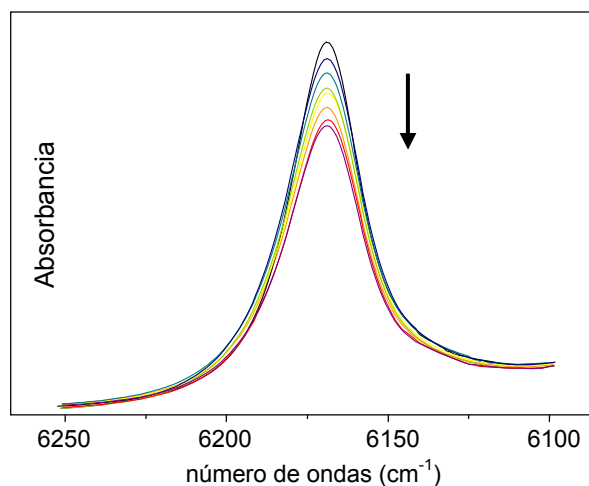


Figura 5.5. Espectros IR en la región del primer sobretono de las vibraciones de tensión del enlace C-H del grupo vinilo para un experimento de postpolimerización del TRIS durante el cual se alcanzó una conversión del 29%.

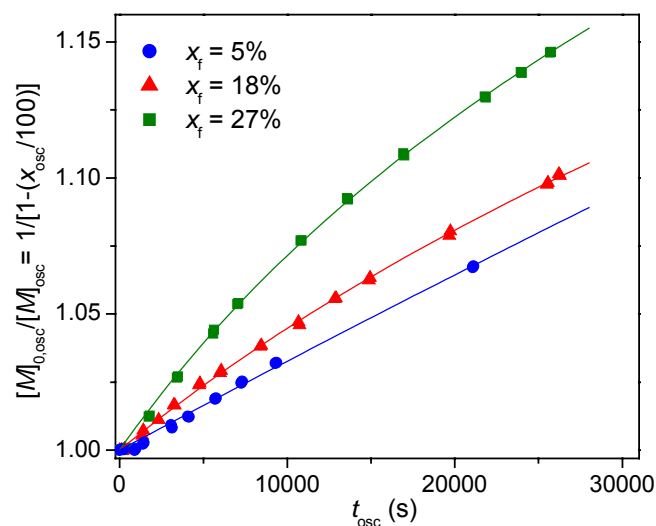


Figura 5.6. Conversión de monómero con el tiempo para postpolimerizaciones del MMA después de periodos de iluminación (iniciados con DMPA) en los que la conversión alcanzada fue 5, 18 y 27% (experimentos ①, ② y ③). Las líneas representan los ajustes según la ecuación (5.5).

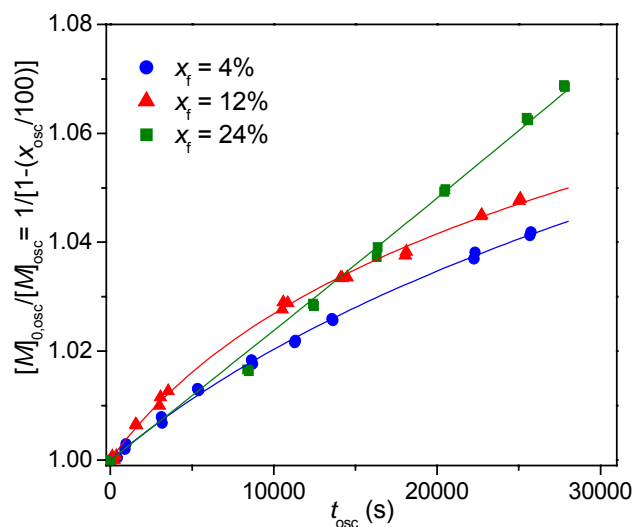


Figura 5.7. Conversión de monómero con el tiempo para postpolimerizaciones del MMA después de periodos de iluminación (iniciados con MMMP) en los que la conversión alcanzada fue 4, 12 y 24% (experimentos ④, ⑤ y ⑥). Las líneas representan los ajustes según la ecuación (5.5).

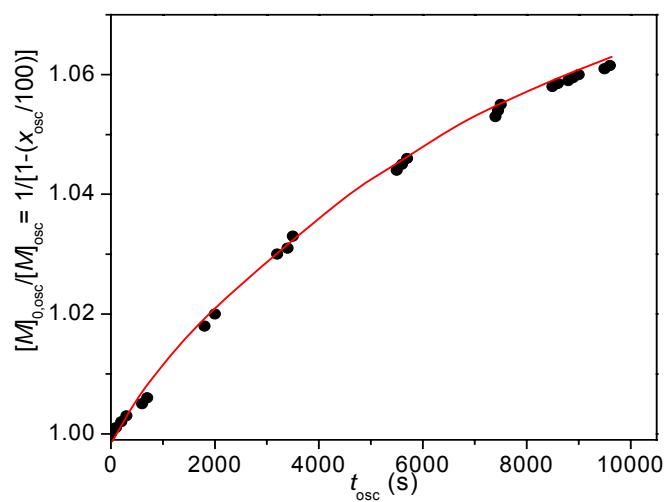


Figura 5.8. Conversión de monómero con el tiempo para una postpolimerización del BMA después de un periodo de iluminación en el que la conversión alcanzada fue del 11% (experimento ⑦). La línea representa el ajuste según la ecuación (5.5).

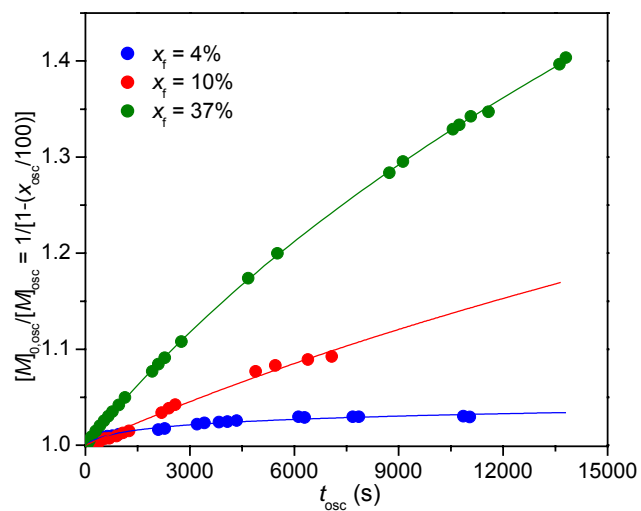


Figura 5.9. Conversión de monómero con el tiempo para postpolimerizaciones del DMA después de periodos de iluminación en los que la conversión alcanzada fue 4, 10 y 37% (experimentos ⑧, ⑨ y ⑩). Las líneas representan los ajustes según la ecuación (5.5).

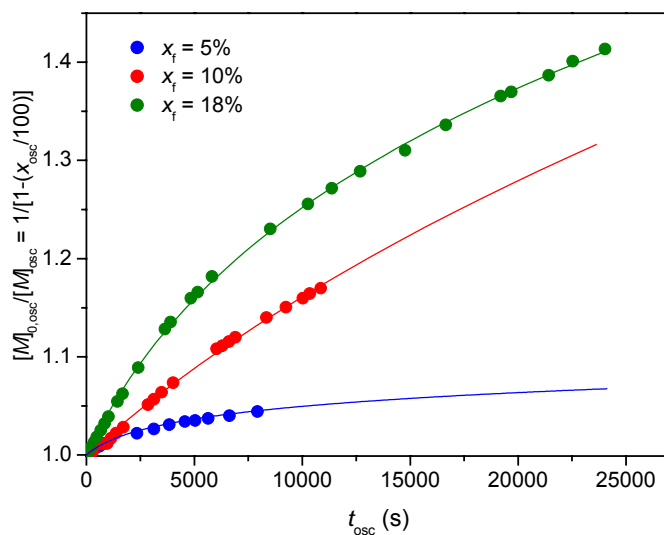


Figura 5.10. Conversión de monómero con el tiempo para postpolimerizaciones del TRIS después de periodos de iluminación en los que la conversión alcanzada fue 5, 10 y 18% (experimentos ⑪, ⑫ y ⑬). Las líneas representan los ajustes según la ecuación (5.5).

fotoiniciadores a diferentes concentraciones y omitiendo la fotopolimerización inicial. La concentración de monómero se monitorizó mediante FT-IR durante largos periodos de tiempo y no se observó en ninguno de estos experimentos conversión de monómero ni presencia de polímero tras la precipitación de la disolución. Este resultado permite afirmar que la polimerización de estos metacrilatos en la oscuridad debe relacionarse con la existencia de radicales de larga vida que persisten tras apagar la fuente UV.

Se observa que el monómero TRIS presenta las mayores conversiones en el proceso de postpolimerización. Como ejemplo, la Figura 5.11 muestra la cinética de este metacrilato tras interrumpir la iluminación a una conversión del 10%. El consumo de monómero continúa en la oscuridad hasta más del 53% de conversión ($[M]_{0,osc}/[M]_{osc} \approx 2.1$) a un tiempo de reacción de 63000 s, momento en el cual se observa un aumento intenso en la velocidad de polimerización, probablemente debido al tamaño alcanzado por la longitud de cadena del macrorradical y la alta viscosidad del medio de reacción.

Comparando las Figuras 5.6 y 5.7 podemos concluir que las polimerizaciones iniciadas con DMPA son más dependientes de x_f que los experimentos en los que el iniciador es MMMP. Esto se debe a que, como se verá más adelante, en el último caso la concentración de radicales que sobreviven no depende de la conversión en el tiempo de fotopolimerización.

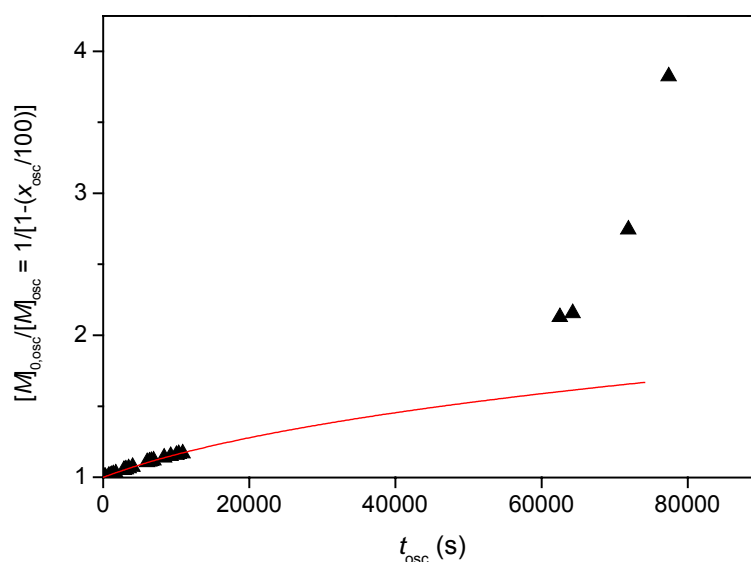


Figura 5.11. Variación de la concentración de monómero con el tiempo para la postpolimerización del TRIS después de un periodo de iluminación en el que se alcanzó una conversión de monómero del 10%. La línea continua representa el ajuste según la ecuación (5.5) (sólo ajuste hasta 10000s).

A partir de las pendientes de las curvas cinéticas a $t_{osc} = 0$, se deriva que TRIS y DMA presentan mayores velocidades de polimerización que BMA y MMA a similares conversiones iniciales. No obstante, un análisis más profundo de las cinéticas permite extraer más información.

La velocidad de polimerización en el tiempo de oscuridad viene dada por:

$$-\frac{d[M]_{osc}}{dt} = k_p [R]_{osc} [M]_{osc} \quad (5.3)$$

donde $[M]_{osc}$ y $[R]_{osc}$ representan la concentración de monómero y de radicales en el periodo de oscuridad, respectivamente.

Puesto que la velocidad de iniciación durante la postpolimerización es nula, la evolución de la concentración de radicales con el tiempo se puede describir por:

$$-\frac{d[R]_{osc}}{dt} = \langle k_t \rangle [R]_{osc}^2 \quad (5.4)$$

donde $\langle k_t \rangle$ es el coeficiente de velocidad de terminación promedio de los macroradicales supervivientes después del periodo de iluminación.

La ecuación integrada, que se puede derivar de las ecuaciones (5.3) y (5.4) asumiendo que k_p y $\langle k_t \rangle$ permanecen constantes, es:

$$\frac{[M]_{0,osc}}{[M]_{osc}} = \left(1 + \langle k_t \rangle [R]_{0,osc} t_{osc}\right)^{k_p / \langle k_t \rangle} \quad (5.5)$$

donde $[M]_{0,osc}$ y $[R]_{0,osc}$ son, respectivamente, la concentración de monómero y de radicales al principio del periodo de oscuridad.

La consideración de que k_p es invariante con el tiempo puede hacerse ya que no es esperable la existencia de radicales en propagación muy pequeños durante la postpolimerización. Los valores de k_p han sido determinados a partir de MWD en las que el primer punto de inflexión estaba localizado a un peso molecular mayor de 90000 Da, como puede comprobarse en la Figura 5.2. Para macromoléculas de alto peso molecular como éstas podemos suponer una influencia despreciable de la longitud de cadena sobre k_p , ya que la disminución de este coeficiente con la longitud de cadena sólo tiene lugar hasta un determinado peso molecular. Sin embargo, el coeficiente de velocidad de terminación sí es dependiente de la longitud de cadena, de manera que la consideración de que es independiente del tiempo implica que los valores obtenidos representarán el coeficiente de velocidad de terminación promedio, $\langle k_t \rangle$, de los radicales persistentes durante la postpolimerización en la oscuridad.

El ajuste de los datos experimentales de $[M]_{0,osc} / [M]_{osc}$ frente al tiempo de acuerdo a la ecuación (5.5) permite determinar los valores de $\langle k_t \rangle [R]_{0,osc}$ y $k_p / \langle k_t \rangle$ para cada

experimento de postpolimerización. Puesto que previamente hemos determinado k_p para cada monómero, podemos derivar los valores de $\langle k_t \rangle$ y $[R]_{0,osc}$ a partir de las relaciones anteriores. Como ejemplo, en las Figuras 5.6 a 5.10 se han dibujado las correspondientes curvas de ajuste para cada experimento de postpolimerización según la ecuación anterior; los valores de $\langle k_t \rangle$ y $[R]_{0,osc}$ estimados de esta manera se muestran en la Tabla 5.2.

Una primera inspección de los resultados indica que los valores de $\langle k_t \rangle$ son extremadamente pequeños comparados con los obtenidos por otros autores^[4,9,36,37] para polimerizaciones de estos monómeros. Para altas conversiones de monómero en el tiempo de fotopolimerización, $\langle k_t \rangle$ es muy pequeño. Este comportamiento puede atribuirse a un aumento de la viscosidad del medio de reacción, que consecuentemente provoca una disminución de $\langle k_t \rangle$. Pero además, se observa que incluso para conversiones iniciales muy bajas, donde los efectos de viscosidad deberían ser despreciables, este coeficiente tiene un valor muy bajo.

Los valores estimados de la concentración de radicales al inicio del periodo de oscuridad, $[R]_{0,osc}$, se encuentran en el intervalo $10^{-8} - 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, que son más de un orden de magnitud inferiores a los encontrados para el periodo de fotopolimerización, $[R]_f$.

Tabla 5.2. Resultados de los experimentos más representativos de polimerización de MMA, BMA, DMA y TRIS durante un periodo de iluminación (fotopolimerización) seguido de un periodo de oscuridad (postpolimerización).

nº	monómero	[DMPA] (mol·l ⁻¹)	[MMMP] (mol·l ⁻¹)	x _f ^a (%)	x _{osc} ^b (%)	$\langle k_t \rangle$ ^c (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	10 ⁸ [R] _{0,osc} ^d (mol·l ⁻¹)	τ ^e (s)
①	MMA	0.030	—	5	6	643	1.0	153981
②	MMA	0.030	—	18	9	2152	1.6	29980
③	MMA	0.030	—	27	13	2281	2.7	16177
④	MMA	—	0.020	4	4	7042	0.8	18442
⑤	MMA	—	0.020	12	5	10388	1.3	7580
⑥	MMA	—	0.020	24	6	<100	0.7	>1.4·10 ⁶
⑦	BMA	0.007	—	11	6	5740	3.6	4894
⑧	DMA	0.030	—	4	3	45745	7.8	281
⑨	DMA	0.007	—	10	9	1661	4.2	14507
⑩	DMA	0.030	—	37	29	1297	11.4	6763
⑪	TRIS	0.030	—	5	5	21030	4.2	1146
⑫	TRIS	0.007	—	10	74	1542	4.6	14253
⑬	TRIS	0.030	—	18	29	2573	10.9	3565

^aConversión durante la fotopolimerización. ^bConversión durante la postpolimerización. ^cCoefficiente de velocidad de terminación promedio. ^dConcentración de radicales al inicio de la postpolimerización. ^eTiempo de vida media de los radicales supervivientes durante la postpolimerización.

(Tabla 5.1). En el caso del MMA, los valores de $[R]_{0,osc}$ apenas sobrepasan $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ y en general son mayores para polimerizaciones iniciadas con DMPA que para las iniciadas con MMMP. Además, en los experimentos iniciados con DMPA se observa que $[R]_{0,osc}$ aumenta con x_f y, por tanto, la velocidad de polimerización crece con la conversión en la etapa de fotopolimerización, mientras que en las reacciones con MMMP la tendencia no está clara ya que no hay una dependencia de $[R]_{0,osc}$ con x_f .

Con el fin de comprobar la fiabilidad de los valores de $[R]_{0,osc}$ y $\langle k_t \rangle$ obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, se planteó la determinación experimental de $[R]_{0,osc}$ mediante espectroscopía de EPR. Para ello, se realizaron medidas de la concentración de radicales durante la postpolimerización, reproduciendo las mismas condiciones que las usadas para las reacciones monitorizadas por espectroscopía FT-IR. Los espectros se registraron usando un espectrómetro *Bruker ESP 300*, de la forma indicada en el Anexo III. En ninguno de los experimentos se detectaron radicales mediante espectroscopía de EPR, lo cual es lógico ya que el límite de detección de esta técnica está en torno a $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, que es inferior a los valores de $[R]_{0,osc}$ obtenidos a partir de los ajustes de conversión vs tiempo para las postpolimerizaciones llevadas a cabo. Este resultado obliga a recurrir a otras vías para la determinación experimental de $[R]_{0,osc}$. Una de las formas consiste en polimerizar en dos pasos como los expuestos hasta ahora, pero sustituyendo la etapa de postpolimerización en oscuridad por una polimerización iniciada térmicamente y diseñada de tal forma que la concentración de radicales en estado estacionario en el periodo de iniciación térmica, $[R]_t$, esté dentro del intervalo encontrado para $[R]_{0,osc}$ en la etapa de oscuridad. De esta forma, podemos estudiar las diferencias, si hay alguna, entre condiciones de estado estacionario y de postpolimerización.

En primer lugar, las muestras se sometieron a un periodo de fotoiniciación mediante luz UV, de forma similar a como se hizo en las reacciones de postpolimerización en oscuridad, pero sólo hasta conversiones muy bajas (no más del 4%), y a continuación se inició la polimerización térmica a 25 °C empleando azobisisobutironitrilo (AIBN, *Fluka*, 98%) como iniciador, en concentración variable entre 0.01 y 0.45 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Al igual que en las fotopolimerizaciones anteriores, los valores de $[R]_t$ se obtuvieron de las pendientes de las rectas resultantes del ajuste de los datos conversión-tiempo, aplicando la ecuación (5.2) al periodo de polimerización térmica. Algunos ejemplos para el MMA se muestran en la Figura 5.12, y las correspondientes concentraciones de radicales se recogen en la Tabla 5.3. Como era de esperar, estos valores son del mismo

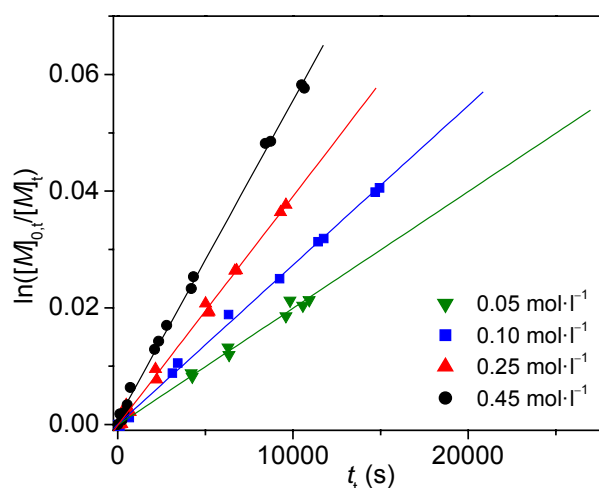


Figura 5.12. Variación de la concentración de MMA con el tiempo para polimerizaciones térmicas con distinta concentración de AIBN, tras un periodo de fotopolimerización (experimentos ⑭, ⑮, ⑯ y ⑰).

Tabla 5.3. Resultados de los experimentos más representativos de polimerización de MMA iniciada térmicamente tras un periodo de fotopolimerización.

nº	[AIBN] (mol·l ⁻¹)	x _f ^a (%)	x _t ^b (%)	10 ⁸ [R] _t ^c (mol·l ⁻¹)
⑭	0.05	4	2	0.61
⑮	0.10	4	4	0.84
⑯	0.25	3	4	1.20
⑰	0.45	2	6	1.67

^aConversión durante la fotopolimerización. ^bConversión durante la polimerización térmica. ^cConcentración de radicales estacionaria en la polimerización térmica.

orden que los $[R]_{0,osc}$ obtenidos en los experimentos de postpolimerización, pero en las polimerizaciones térmicas han sido alcanzados por una generación continua de radicales primarios procedentes del iniciador.

Para comparar las cinéticas correspondientes a reacciones iniciadas térmicamente y postpolimerizaciones, ambas producidas tras un periodo de polimerización fotoiniciada, se han elegido dos pares de experimentos, cada uno de ellos con valores de $[R]_t$ y $[R]_{0,osc}$ prácticamente idénticos. Las variaciones de la concentración de MMA en estas postpolimerizaciones se muestran en la Figura 5.13, donde se han incluido también los correspondientes ajustes. Lo más destacable a partir de la observación de esta gráfica es

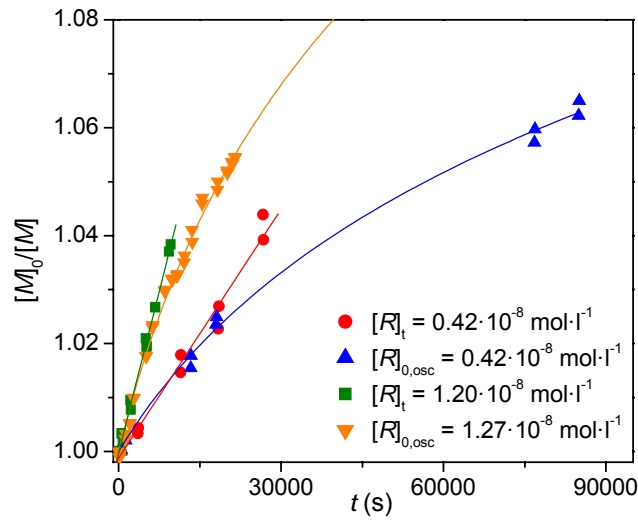


Figura 5.13. Variación de la concentración de MMA con el tiempo para polimerizaciones iniciadas térmicamente y postpolimerizaciones, ambas tras un periodo de fotopolimerización.

que las velocidades de polimerización a bajas conversiones para ambos tipos de procesos son muy similares cuando comparamos experimentos en los que $[R]_t$ y $[R]_{0,osc}$ son idénticos, independientemente de sus valores, lo que sugiere que el procedimiento de ajuste usado en las postpolimerizaciones proporciona valores de $[R]_{0,osc}$ y $\langle k_t \rangle$ fiables.

El tiempo de vida media promedio de los radicales en el periodo de postpolimerización, τ , corresponde al inverso del producto $\langle k_t \rangle [R]_{0,osc}$, como puede deducirse a partir de las ecuaciones (5.3) a (5.5). Los valores de τ para los experimentos llevados a cabo, que aparecen en la última columna de la Tabla 5.2, varían desde 300 s hasta más de 10^6 s. Este resultado indica claramente, junto con los valores de $\langle k_t \rangle$ y $[R]_{0,osc}$ determinados, que hay una fracción importante de macroradicales persistentes durante la postpolimerización y que, por tanto, generarán polímeros con muy alto peso molecular.

El análisis de la evolución de la concentración de radicales con el tiempo de postpolimerización permite determinar cuantitativamente la cantidad de cadenas vivas (radicales de larga vida) y muertas (cadenas que han terminado) a cada instante. La variación con el tiempo de la concentración de cadenas vivas se pueden expresar mediante la ecuación siguiente:

$$\frac{d[\text{Cadenas vivas}]}{dt} = \frac{d \sum_i i [R_i]_{osc}}{dt} = k_p [M]_{osc} \sum_i [R_i]_{osc} - \langle k_t \rangle \sum_i [R_i]_{osc} \sum_i i [R_i]_{osc} \quad (5.6)$$

donde $[R]_{osc}$ indica la concentración de radicales de longitud de cadena i en el periodo de oscuridad.

Teniendo en cuenta que la integración de la ecuación (5.4) lleva a:

$$\sum_i [R_i]_{osc} = [R]_{osc} = \frac{[R]_{0,osc}}{1 + \langle k_t \rangle [R]_{0,osc} t_{osc}} \quad (5.7)$$

y considerando además las ecuaciones (5.5) y (5.6), se obtiene la siguiente expresión para la concentración de cadenas vivas:

$$\begin{aligned} \sum_i i[R_i]_{osc} &= [\text{Cadenas vivas}] = \\ &= \frac{k_p[M]_{0,osc}}{(\langle k_t \rangle - k_p)(1 + \langle k_t \rangle [R]_{0,osc} t_{osc})} \left[(1 + \langle k_t \rangle [R]_{0,osc} t_{osc})^{1-(k_p/\langle k_t \rangle)} - 1 \right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

La concentración de cadenas muertas vendrá dada por:

$$[\text{Cadenas muertas}] = ([M]_{0,osc} - [M]_{osc}) - [\text{Cadenas vivas}] \quad (5.9)$$

En la Figura 5.14 se da como ejemplo la contribución de las concentraciones de cadenas vivas y muertas a la conversión de monómero durante un experimento de postpolimerización del TRIS. Este resultado indica claramente la existencia de una gran cantidad de cadenas vivas durante el proceso de postpolimerización, incluso a largos tiempos de reacción.

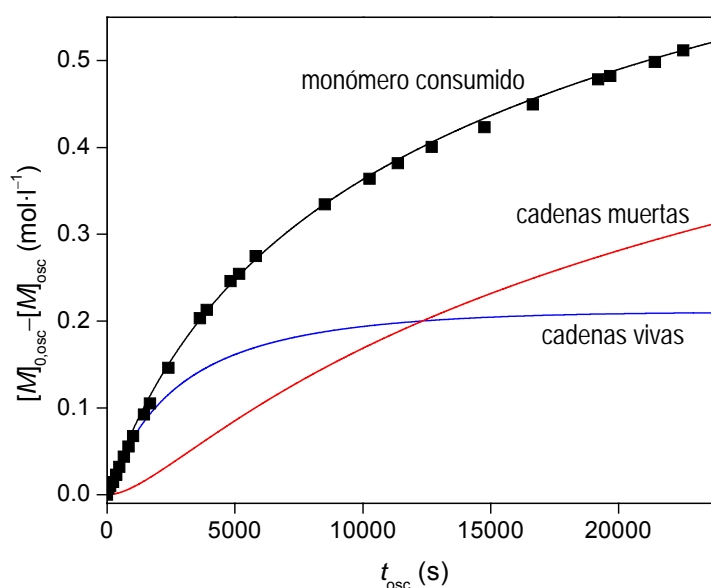


Figura 5.14. Concentración de monómero consumido en función del tiempo para una postpolimerización del TRIS, y contribuciones de las concentraciones de cadenas vivas y muertas calculadas según las ecuaciones (5.8) y (5.9), respectivamente.

5.4. DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR

Las distribuciones de peso molecular de las macromoléculas generadas se determinaron mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaños, tras precipitar los polímeros en metanol con trazas de hidroquinona.

En las Figuras 5.15 y 5.16 se han representado las distribuciones de peso molecular de los polímeros PDMA y PTRIS, respectivamente, sintetizados en diferentes reacciones de fotopolimerización seguidas de postpolimerización. Las características comunes de estas distribuciones son los pesos moleculares extremadamente altos que se obtienen y la forma bimodal. Ésta última podría tener su origen en una mezcla de dos MWD diferentes, una para el polímero sintetizado durante el periodo de fotopolimerización y la otra para el obtenido durante la polimerización en el tiempo de oscuridad. Esta hipótesis queda validada gracias a las MWD mostradas en la Figura 5.17, que corresponden a un PBMA sintetizado por fotopolimerización seguida de postpolimerización en la oscuridad, y otra muestra de PBMA preparado bajo las mismas condiciones pero precipitado justo antes del periodo de oscuridad. El primero presenta un patrón bimodal, mientras que el último muestra una MWD simple, que coincide con el pico de bajo peso molecular de la distribución bimodal. Para los otros monómeros estudiados se obtiene este mismo resultado.

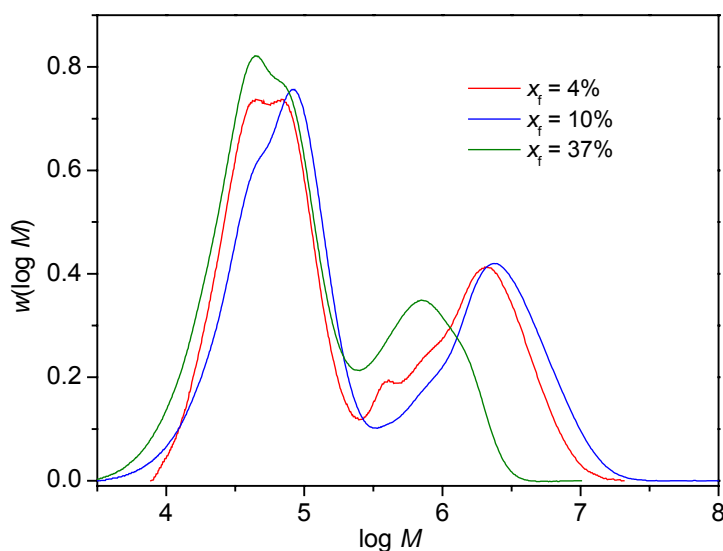


Figura 5.15. Distribuciones de peso molecular del PDMA generado en la polimerización con iluminación seguida de postpolimerización en la oscuridad, para diferentes conversiones de monómero en el periodo de iluminación.

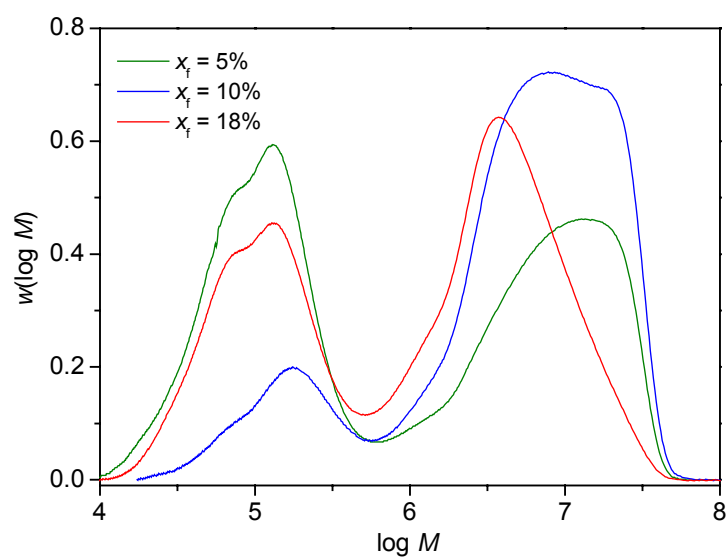


Figura 5.16. Distribuciones de peso molecular del PTRIS generado en la polimerización con iluminación seguida de postpolimerización en la oscuridad, para diferentes conversiones de monómero en el periodo de iluminación.

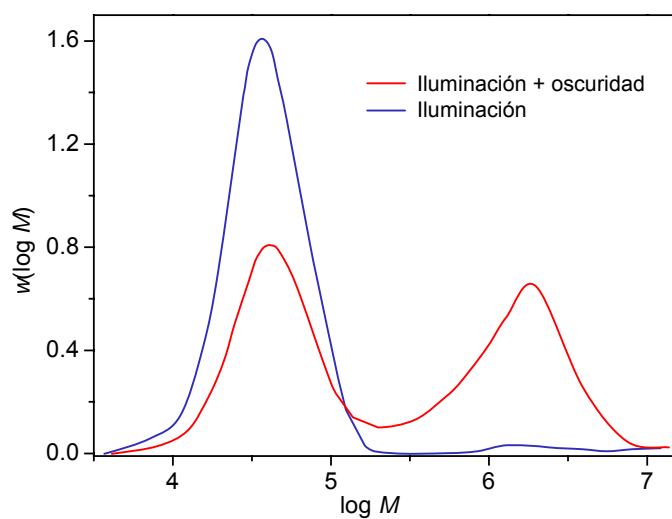


Figura 5.17. Distribuciones de peso molecular del PBMA generado en la polimerización con iluminación con y sin postpolimerización en oscuridad. En ambos casos, la conversión de monómero en el periodo de iluminación fue del 11%.

En las Figuras 5.18 y 5.19 se han representado las MWD correspondientes a polimerizaciones del MMA con distinto fotoiniciador y para diferentes conversiones de monómero en el tiempo de iluminación y de oscuridad. De su observación se pueden deducir algunas características comunes de los materiales obtenidos durante estas reacciones de postpolimerización: *i)* los experimentos iniciados con MMMP generalmente dan lugar a materiales de peso molecular mayor que los iniciados con DMPA, *ii)* cuanto mayor es la conversión durante el periodo de fotopolimerización inicial, menor es el peso molecular del polímero obtenido durante la etapa de oscuridad, y *iii)* cuanto mayor es la conversión durante la postpolimerización, mayor es el peso molecular del polímero resultante. Este último resultado es obvio; los otros dos se pueden explicar adecuadamente teniendo en cuenta las conclusiones expuestas en los apartados previos sobre los valores de $[R]_{0,osc}$ en cada caso: las polimerizaciones iniciadas con MMMP dan lugar a valores de la concentración de radicales al inicio de la postpolimerización menores que en las iniciadas con DMPA y, en consecuencia, el peso molecular de los polímeros resultantes es mayor para las primeras; por otro lado, cuanto menor es la conversión alcanzada en la etapa de iluminación, menor es el valor de $[R]_{0,osc}$ y los pesos moleculares serán mayores.

La Figura 5.20 muestra las MWD de muestras de PMMA obtenidas en postpolimerizaciones en la oscuridad tras un periodo de fotopolimerización iniciada por DMPA y MMMP con valores de $[R]_{0,osc}$ similares, y una postpolimerización térmica que presenta una $[R]_t$ comparable. El peso molecular del polímero obtenido térmicamente es claramente más alto que los que proporcionan experimentos de postpolimerización en ausencia de iniciación. Puesto que las condiciones de reacción son idénticas, las diferencias encontradas en los pesos moleculares de las macromoléculas obtenidas se deben asociar a la existencia de reacciones de transferencia al iniciador. Podemos suponer que las reacciones de transferencia al monómero son de la misma extensión para los tres experimentos independientemente del tipo de iniciador. En lo que respecta al polímero, la buena concordancia encontrada entre la fracción de polímero sintetizada durante la postpolimerización obtenida por análisis SEC y la conversión experimental medida por FT-IR sugiere que durante el tiempo de oscuridad sólo se generan cadenas de alto peso molecular. Por lo tanto, aunque las reacciones de transferencia al polímero no se pueden descartar estrictamente, se pueden considerar despreciables para el análisis.

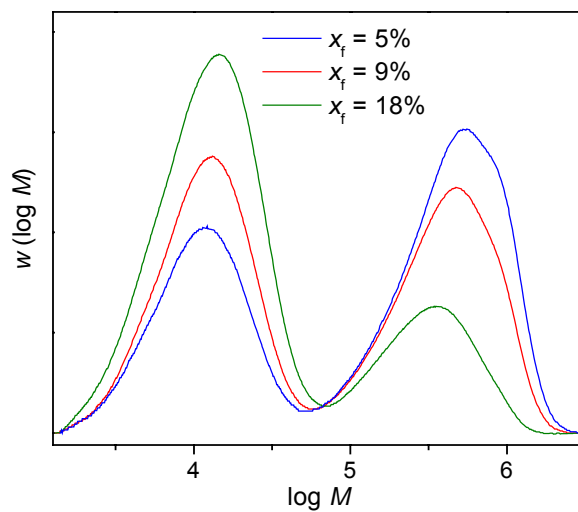


Figura 5.18. Distribuciones de peso molecular del PMMA generado en la fotopolimerización iniciada con DMPA seguida de postpolimerización en la oscuridad, para experimentos en los que se alcanzaron diferentes conversiones de monómero en el periodo de iluminación y similares en el de postpolimerización ($x_{osc} \approx 7\%$).

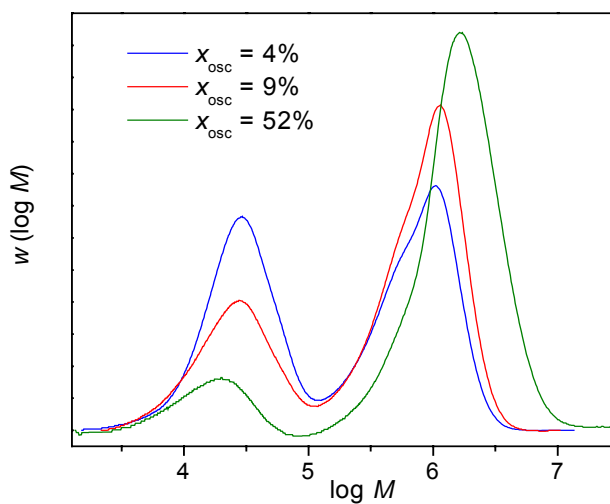


Figura 5.19. Distribuciones de peso molecular del PMMA generado en la fotopolimerización iniciada con MMMP seguida de postpolimerización en la oscuridad, para experimentos en los que se alcanzó la misma conversión de monómero en el periodo de iluminación ($x_f \approx 4\%$) y distinta en el de oscuridad.

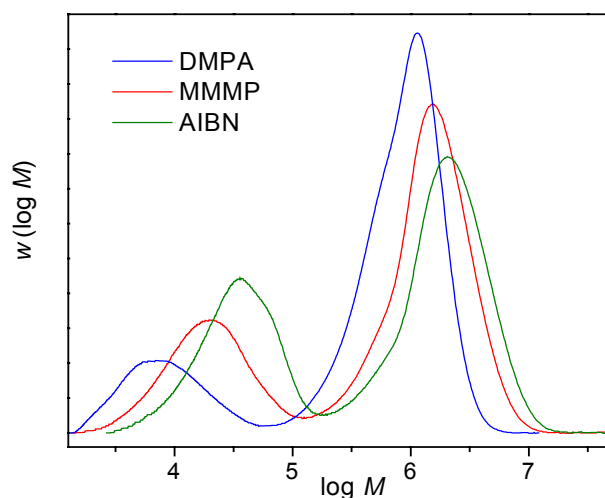


Figura 5.20. Distribuciones de peso molecular de PMMA generado en experimentos de postpolimerización en oscuridad tras fotopolimerización iniciada con DMPA y MMMP, y en un experimento de postpolimerización iniciada con AIBN.

En la Tabla 5.4 pueden verse los pesos moleculares promediados en número de los polímeros sintetizados durante la iluminación y el tiempo de oscuridad, $M_{n,f}$ y $M_{n,osc}$, respectivamente, para distintos experimentos llevados a cabo, así como los correspondientes grados de polimerización (*Degree of Polymerization, DP*) promediados en número, $DP_{n,f}$ y $DP_{n,osc}$, respectivamente. Los valores de $M_{n,f}$ pueden considerarse dentro del intervalo de la polimerización por radicales libres convencional, mientras que los pesos moleculares correspondientes al polímero sintetizado durante el periodo de postpolimerización son extremadamente altos. Los materiales sintetizados durante la primera etapa muestran pesos moleculares que están controlados por la concentración inicial de iniciador, mientras que los obtenidos durante el tiempo de postpolimerización en ausencia de generación de radicales primarios no muestran una tendencia con la misma. Por el contrario, cuando el proceso correspondiente al segundo paso es una polimerización térmica, los pesos moleculares de las macromoléculas obtenidas en ésta sí dependen de la concentración de iniciador como ocurre normalmente, esto es, los materiales de mayor peso molecular se obtienen a bajas concentraciones de AIBN. Este último resultado puede deducirse a partir de los datos mostrados en la Tabla 5.5, en la que se recogen los pesos moleculares y grados de polimerización promediados en número para el PMMA obtenido en experimentos iniciados térmicamente, $M_{n,t}$ y $DP_{n,t}$, respectivamente, así como los correspondientes a la fracción de macromoléculas obtenidas durante el primer periodo de fotoiniciación, $M_{n,f}$ y $DP_{n,f}$.

Tabla 5.4. Pesos moleculares y grados de polimerización alcanzados en las etapas de fotopolimerización y postpolimerización en la oscuridad para diferentes polimerizaciones de MMA, BMA, DMA y TRIS.

nº	monómero	[DMPA] (mol·l ⁻¹)	[MMMP] (mol·l ⁻¹)	x _f (%)	x _{osc} (%)	M _{n,f} ^a	M _{n,osc} ^b	DP _{n,f} ^c	DP _{n,osc} ^d	DP _{n,inicial} ^e
①	MMA	0.030	—	5	6	9002	358202	89	3581	561
②	MMA	0.030	—	18	9	9702	280102	96	2800	711
③	MMA	0.030	—	27	13	10602	265002	105	2649	819
④	MMA	—	0.020	4	4	23502	641802	234	6417	1220
⑤	MMA	—	0.020	12	5	18602	719402	185	7193	1396
⑥	MMA	—	0.020	24	6	22202	672002	221	6719	1902
⑦	BMA	0.007	—	11	6	31384	1060884	220	7470	1207
⑧	DMA	0.030	—	4	3	40896	1318516	160	5190	986
⑨	DMA	0.007	—	10	9	48516	1917956	190	7550	1325
⑩	DMA	0.030	—	37	29	38356	749556	150	2950	940
⑪	TRIS	0.030	—	5	5	76384	5710084	180	13530	1564
⑫	TRIS	0.007	—	10	74	127024	5262764	300	12470	1345
⑬	TRIS	0.030	—	18	29	80604	3313124	190	7850	1203

^aPeso molecular promediado en número del polímero generado en la fotopolimerización. ^b*Idem* en la postpolimerización en oscuridad. ^cGrado de polimerización promediado en número alcanzado en la fotopolimerización. ^d*Idem* en la postpolimerización en oscuridad. ^eGrado de polimerización promediado en número al inicio del periodo de oscuridad.

Tabla 5.5. Pesos moleculares y grados de polimerización alcanzados en las etapas de fotopolimerización y polimerización térmica para diferentes polimerizaciones de MMA.

nº	[AIBN] (mol·l ⁻¹)	x _f (%)	x _t (%)	M _{n,f} ^a	M _{n,t} ^b	DP _{n,f} ^c	DP _{n,t} ^d
⑭	0.05	4	2	26102	1105402	260	11053
⑮	0.10	4	4	21702	884402	216	8843
⑯	0.25	3	4	17102	719302	170	7192
⑰	0.45	2	6	17302	600102	172	6000

^aPeso molecular promediado en número del polímero generado en la fotopolimerización. ^b*Idem* en la polimerización térmica. ^cGrado de polimerización promediado en número alcanzado en la fotopolimerización. ^d*Idem* en la polimerización térmica.

El índice de polidispersidad (cociente entre el peso molecular promediado en peso y el peso molecular promediado en número) está en torno a 1.6 para la fotopolimerización y 2.6 para el proceso en ausencia de luz iniciadora. El primer valor se puede considerar usual para la FRP,^[38] pero el segundo es aparentemente anómalo dada la naturaleza “quasi-viva” del régimen de postpolimerización. Cabría pensar en principio que una parte del polímero obtenido durante la primera etapa de iluminación contribuye a extender el pico de alto peso molecular, y en consecuencia, a aumentar el índice de polidispersidad. Sin embargo, esta explicación no es consistente con los resultados obtenidos mediante

Cromatografía de Exclusión de Tamaños porque el porcentaje de polímero sintetizado en el periodo de iluminación concuerda bastante bien con la conversión experimental, y, como muestra la Figura 5.17, la contribución de polímero de alto peso molecular sintetizado durante la fotopolimerización es despreciable. Este resultado también nos hace pensar en la existencia de reacciones de transferencia al monómero y/o al iniciador.

5.5. REACCIONES DE TRANSFERENCIA

El grado de polimerización promediado en número de cadenas vivas y muertas en ausencia de reacciones de transferencia satisface:^[38,39]

$$\begin{aligned} DP_{n,osc} &= \frac{2([M]_{0,osc} - [M]_{osc})(1 + \langle k_t \rangle [R]_{0,osc} t_{osc})}{[R]_{0,osc} [2 + (2 - \alpha) \langle k_t \rangle [R]_{0,osc} t_{osc}]} + DP_{n,inicial} = \\ &= \frac{2([M]_{0,osc} - [M]_{osc})}{(2 - \alpha)[R]_{0,osc} + \alpha[R]_{osc}} + DP_{n,inicial} \end{aligned} \quad (5.10)$$

donde α es la fracción de cadenas en propagación que experimentan terminación por combinación y $DP_{n,inicial}$ es el grado de polimerización promediado en número de las cadenas vivas supervivientes en el instante posterior a la interrupción de la producción de radicales primarios del iniciador.

La asignación de $DP_{n,inicial}$ es una tarea muy difícil pero se puede asumir que inmediatamente después de apagar la luz hay una cierta concentración de macroradicales vivos en el medio de reacción y que tienen aproximadamente la misma longitud de cadena. Si esto es así, $DP_{n,inicial}$ es el grado de polimerización correspondiente al peso molecular localizado en el punto de intersección de las dos curvas de la MWD bimodal. Los valores extraídos de esta forma de los cromatogramas SEC correspondientes a los experimentos de polimerización llevados a cabo se indican en la última columna de la Tabla 5.4. Considerando estos datos en la ecuación (5.10), junto con el resto de parámetros anteriormente determinados, se puede estimar el valor de $DP_{n,osc}$ en ausencia de reacciones de transferencia. Por ejemplo, para el caso del TRIS con $x_f = 5\%$ (experimento ⑪) se obtiene $1.57 \cdot 10^6$ y $8.6 \cdot 10^5$ para terminación por combinación y desproporción, respectivamente, que son muchísimo mayores que los determinados experimentalmente por Cromatografía de Exclusión de Tamaños (Tabla 5.4). Este desacuerdo se explica por la existencia de reacciones de transferencia durante la polimerización porque, como es bien sabido, estos procesos no se pueden considerar

despreciables en la polimerización por radicales libres. En polimerización en bloque a bajas conversiones, se considera que las reacciones de transferencia al monómero tienen mayor contribución que las reacciones de transferencia al polímero o al iniciador. Sin embargo, como se ha señalado anteriormente, las pruebas experimentales encontradas para la polimerización en bloque del MMA iniciada por DMPA o por MMMP parecen indicar que las reacciones de transferencia al iniciador juegan también un papel decisivo.

Considerando que la contribución de las reacciones de transferencia al polímero es despreciable, la velocidad de formación de cadenas de polímero generadas por reacciones de transferencia, $[P]_{tr}$, viene dada por:

$$\frac{d[P]_{tr}}{dt} = k_{tr,M}[R]_{osc}[M]_{osc} + k_{tr,I}[R]_{osc}[I]_{osc} \quad (5.11)$$

donde $k_{tr,M}$ y $k_{tr,I}$ son las constantes de velocidad de transferencia al monómero y al fotoiniciador, respectivamente, y $[I]_{osc}$ es la concentración del iniciador en el periodo de oscuridad.

La integración de esta ecuación lleva a:

$$[P]_{tr} = C_M([M]_{0,osc} - [M]_{osc}) + [I]_{0,osc} \left(1 - \left(\frac{[M]_{0,osc}}{[M]_{osc}} \right)^{-C_I} \right) \quad (5.12)$$

donde $[I]_{0,osc}$ es la concentración inicial de fotoiniciador, y C_M y C_I representan las constantes de transferencia al monómero y al iniciador, respectivamente, que se definen como la relación entre la correspondiente constante de velocidad de transferencia y la constante de velocidad de propagación, es decir, $C_M = k_{tr,M} / k_p$ y $C_I = k_{tr,I} / k_p$.

El grado de polimerización de los polímeros generados en procesos de postpolimerización, teniendo en cuenta las reacciones de transferencia y considerando que $[R]_{0,osc}$ y $[R]_{osc}$ son despreciables frente a $[P]_{tr}$, vendrá dado por:

$$\begin{aligned} DP_{n,osc} &= \frac{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}}{[P]_{tr}} + DP_{n,inicial} = \\ &= \frac{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}}{C_M([M]_{0,osc} - [M]_{osc}) + [I]_{0,osc} \left(1 - \left(\frac{[M]_{0,osc}}{[M]_{osc}} \right)^{-C_I} \right)} + DP_{n,inicial} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Para el caso de polimerización térmica, se cumple:^[38,39]

$$DP_{n,t} = \frac{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}}{C_M([M]_{0,osc} - [M]_{osc}) + f(2 - \alpha)([I]_{0,osc} - [I]_{osc}) + \frac{2}{3}C_I k_p \left(\frac{2f}{\langle k_t \rangle k_d} \right)^{1/2} ([I]_{0,osc}^{3/2} - [I]_{osc}^{3/2})} \quad (5.14)$$

donde f y k_d son la eficacia y la constante de velocidad de descomposición del iniciador, respectivamente.

Gilbert *et al.*^[40-43] propusieron un método para determinar la constante de transferencia al monómero basado en el análisis de la distribución de longitud de cadena (*Chain-Length Distribution*, CLD). Este método se puede aplicar si la transferencia al monómero está favorecida sobre otros mecanismos de terminación y si además se obtienen pesos moleculares altos. Estos requisitos se cumplen en el caso de los experimentos que estamos considerando pero además se ha detectado una transferencia al iniciador no despreciable, por lo que es necesario tener en cuenta ambos procesos de transferencia. En estas circunstancias, la fracción en número de cadenas poliméricas de longitud i , N_i , se puede expresar como:^[44]

$$N_i = \exp(-iC) \quad (5.15)$$

donde C es una constante que engloba las constantes de velocidad de transferencia al monómero y al iniciador. Para el caso de postpolimerizaciones, esta constante viene dada por:

$$C = C_M + \frac{[I]_{0,osc} \left(1 - \left(\frac{[M]_{0,osc}}{[M]_{osc}} \right)^{-C_I} \right)}{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}} \quad (5.16)$$

y para polimerizaciones térmicas:

$$C = C_M + f(2 - \alpha) \frac{[I]_{0,osc} - [I]_{osc}}{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}} + \frac{2}{3}C_I k_p \left(\frac{2f}{\langle k_t \rangle k_d} \right)^{1/2} \frac{[I]_{0,osc}^{3/2} - [I]_{osc}^{3/2}}{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}} \quad (5.17)$$

En consecuencia, los valores de C se pueden extraer directamente de las pendientes de las rectas obtenidas de las representaciones semilogarítmicas de N_i en función de la longitud de cadena, i , dentro del rango de peso molecular alto. Como ejemplo, la Figura 5.21 muestra esa representación para los cromatogramas SEC de la Figura 5.20, es decir, para polimerizaciones del MMA iniciadas con tres iniciadores diferentes. En el interior de esta figura aparece el cromatograma SEC correspondiente al experimento iniciado con MMMP, donde se ha indicado el intervalo de peso molecular considerado para el ajuste de las rectas.

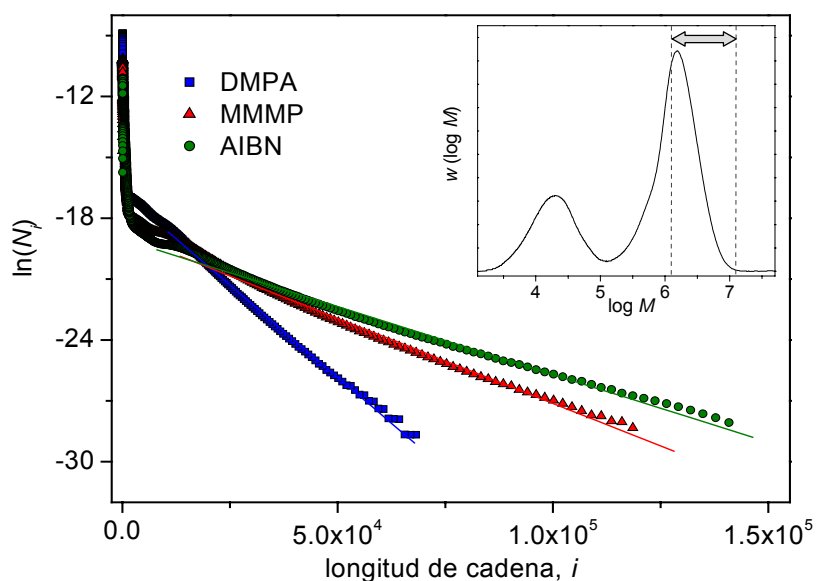


Figura 5.21. Representación semilogarítmica de la fracción en número de cadenas poliméricas con una determinada longitud en función de la misma, para el PMMA generado en experimentos de postpolimerización en oscuridad tras fotopolimerización iniciada con DMPA y MMMP, y en un experimento de postpolimerización iniciada con AIBN. En el interior se muestra el cromatograma SEC correspondiente al polímero obtenido durante el experimento iniciado con MMMP, donde se ha indicado el intervalo de peso molecular considerado para el cálculo de C .

Reordenando las ecuaciones (5.13) a (5.17), se llega a las siguientes expresiones para postpolimerización y polimerización térmica, respectivamente:

$$C = C_M + \frac{[I]_{0,osc} \left(1 - \left(\frac{[M]_{0,osc}}{[M]_{osc}} \right)^{-C_i} \right)}{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}} = \frac{1}{DP_{n,osc} - DP_{n,inicial}} \quad (5.18)$$

$$C = C_M + f(2 - \alpha) \frac{[I]_{0,osc} - [I]_{osc}}{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}} + \frac{2}{3} C_i k_p \left(\frac{2f}{\langle k_t \rangle k_d} \right)^{1/2} \frac{[I]_{0,osc}^{3/2} - [I]_{osc}^{3/2}}{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}} = \frac{1}{DP_{n,t}} \quad (5.19)$$

Todos los términos de estas dos ecuaciones dependen del grado de polimerización excepto la constante de transferencia al monómero, C_M . La representación de los valores de C frente al inverso de $(DP_{n,osc} - DP_{n,inicial})$ para las postpolimerizaciones o bien en función del inverso de $DP_{n,t}$ para las polimerizaciones térmicas, permite obtener C_M , ya que esta constante corresponde al punto de intersección de la curva definida por los puntos experimentales con la recta de pendiente unidad.

Las Figuras 5.22 y 5.23 muestran estas gráficas para experimentos de postpolimerización del MMA iniciados con MMMP y para polimerizaciones térmicas, respectivamente. Como se puede ver en estas representaciones, los valores de C ajustan

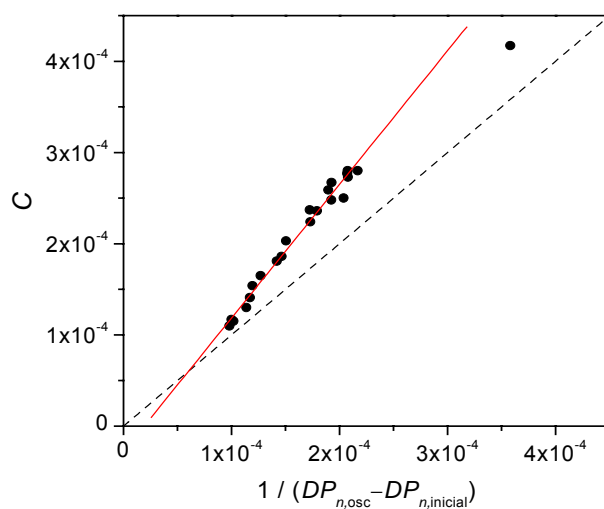


Figura 5.22. Representación de los valores de C de postpolimerizaciones del MMA tras una fotopolimerización iniciada con MMMP, en función del inverso de $(DP_{n,osc} - DP_{n,inicial})$. La línea roja es el ajuste lineal de los datos y la línea negra discontinua representa la recta de pendiente unidad.

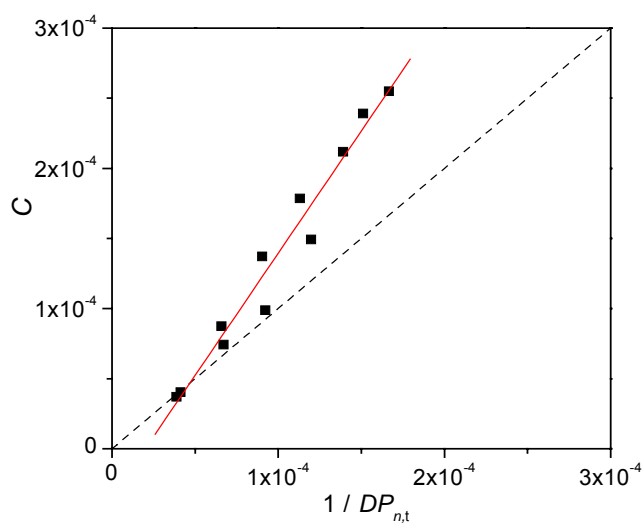


Figura 5.23. Representación de los valores de C de polimerizaciones del MMA iniciadas térmicamente con AIBN tras una fotopolimerización iniciada con DMPA, en función del inverso de $DP_{n,t}$. La línea roja es el ajuste lineal de los datos y la línea negra discontinua representa la recta de pendiente unidad.

bastante bien a rectas (líneas rojas continuas). La intersección de éstas con las rectas de pendiente unidad (líneas negras discontinuas) da los valores de C_M , que son $6.0 \cdot 10^{-5}$ para las postpolimerizaciones iniciadas con MMMP y $4.7 \cdot 10^{-5}$ para las polimerizaciones térmicas, valores que se encuentran dentro del intervalo de los determinados por otros autores a diferentes temperaturas.^[45-47]

Realizando un procedimiento similar para el caso del iniciador DMPA con los cuatro monómeros considerados, se obtienen los siguientes valores de C_M : $5.8 \cdot 10^{-4}$, $1.4 \cdot 10^{-4}$, $9.9 \cdot 10^{-5}$ y $2.9 \cdot 10^{-5}$, para MMA, BMA, DMA y TRIS, respectivamente.

Una vez conocido el valor de C_M , es posible estimar la constante de transferencia a los fotoiniciadores mediante ajuste de los datos experimentales según la siguiente expresión, que se obtiene combinando las ecuaciones (5.12) y (5.13):

$$\frac{[M]_{0,osc} - [M]_{osc}}{DP_{n,osc} - DP_{n,inicial}} = C_M ([M]_{0,osc} - [M]_{osc}) + [I]_{0,osc} \left[1 - \left(\frac{[M]_{0,osc}}{[M]_{osc}} \right)^{-C_I} \right] \quad (5.20)$$

La Figura 5.24 muestra las gráficas del primer término de esta ecuación en función de $[M]_{0,osc}/[M]_{osc}$ para postpolimerizaciones iniciadas con DMPA y MMMP en las que x_f era idéntica para cada conjunto de datos. Los correspondientes ajustes se han representado como curvas en la figura, donde se puede ver que los puntos se reproducen adecuadamente con la ecuación (5.20), excepto los datos que corresponden a los experimentos a largas conversiones durante el tiempo de oscuridad. Este efecto se puede atribuir a la probable existencia de reacciones de transferencia al polímero a estas altas concentraciones de polímero en el medio, que no han sido consideradas para el análisis. El procedimiento de ajuste proporciona unos valores de C_I de 0.074 y 0.037 para DMPA y MMMP, respectivamente, que son mucho mayores que las constantes de transferencia al monómero, lo que significa que la forma de terminación preferente en procesos iniciados con estos iniciadores es la transferencia al iniciador. Como era de esperar, el DMPA muestra mayor velocidad de transferencia que el MMMP; de todas formas, ambos iniciadores fotoquímicos están lejos de ser ideales si se comparan con el AIBN en el que se ha visto que la contribución de las reacciones de transferencia a los radicales primarios es nula ($C_I = 0$).^[45] Estos valores de C_I para los tres iniciadores explican las diferencias encontradas en los pesos moleculares de los polímeros resultantes aun cuando las condiciones de reacción han sido similares (Figura 5.20); la presencia de iniciadores que actúan como agente de transferencia, MMMP y sobre todo DMPA, impide que se obtengan pesos moleculares tan altos como los que se alcanzan cuando el proceso de transferencia al iniciador es nulo, como ocurre con el AIBN.

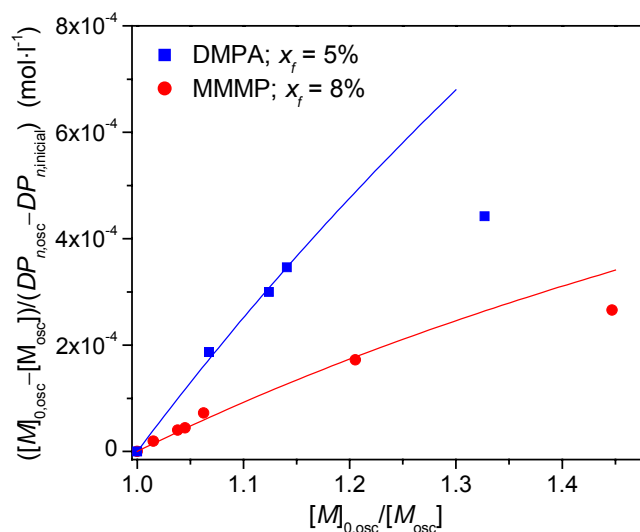


Figura 5.24. Representación de la relación entre la concentración de MMA consumida y la diferencia entre el grado de polimerización instantáneo e inicial del polímero generado en el proceso de postpolimerización, en función de la conversión de monómero. Las curvas son los ajustes de los datos según la ecuación (5.20).

5.6. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la cinética de la postpolimerización de cuatro monómeros (metacrilatos de metilo, butilo, dodecilo y 3-[tris(trimetilsililo)propilo] propilo) tras un periodo de polimerización fotoinducida. Se observa que la conversión alcanzada en ausencia de una fuente de radicales iniciadores es muy importante, especialmente para DMA y TRIS, que presentan menores valores del coeficiente de velocidad de terminación. Este proceso es debido a la existencia de una concentración de radicales importante que permanece tras interrumpir la fotoiniciación, y que tiene un tiempo de vida media muy alto, por lo que es capaz de continuar la polimerización durante largos periodos de tiempo.

Aplicando cinéticas ideales y considerando los valores de k_p obtenidos mediante la técnica combinada PLP-SEC, se determinó la concentración de radicales en el periodo de oscuridad, así como el correspondiente coeficiente de velocidad de terminación promedio.

La terminación bimolecular entre macroradicales no es la forma de terminación de cadena preferente durante la polimerización en la oscuridad, ya que se ha comprobado que existe un proceso de transferencia al monómero y al fotoiniciador que controla la terminación. Se han determinado las constantes de transferencia al monómero y al iniciador para distintas reacciones mediante un método basado en el análisis de la

distribución de longitud de cadena.

Los polímeros obtenidos en la etapa de postpolimerización tienen pesos moleculares extremadamente altos, lo que hace que este método sea adecuado para sintetizar materiales de alto peso molecular mediante polimerización por radicales libres convencional.

La existencia de estos radicales persistentes durante las reacciones de polimerización radical explican algunos fenómenos observados previamente que habían sido atribuidos a errores experimentales, como la polimerización espontánea, la existencia de picos de alto peso molecular en fotopolimerización, etc.

5.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F. D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267.
- [2] Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Schweer, J.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1545.
- [3] Asua, J. M.; Beuermann, S.; Buback, M.; Castignolles, P.; Charleux, B.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Leiza, J. R.; Nikitin, A. N.; Vairon, J. P.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2151.
- [4] Buback, M.; Egorov, M.; Gilbert, R. G.; Kaminsky, V.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2570.
- [5] Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Egorov, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Yamada, B.; Zetterlund, P. B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 605.
- [6] Tulig, T. J.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1982**, *15*, 459.
- [7] O'Shaughnessy, B.; Yu, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5067.
- [8] Olaj, O. F.; Vana, P.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2031.
- [9] Buback, M.; Egorov, M.; Junkers, T.; Panchenko, E. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1004.
- [10] De Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3322.
- [11] Benson, S. W.; North, A. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 935.
- [12] Cardenas, J.; O'Driscoll, K. F. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 883.
- [13] Tulig, T. J.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1501.
- [14] Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1144.
- [15] Karatekin, E.; O'Shaughnessy, B.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4655.
- [16] Soh, S. K.; Sundberg, D. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 1299.
- [17] Olaj, O. F.; Zifferer, G.; Gleixner, G. *Macromolecules* **1987**, *20*, 839.
- [18] Mahabadi, H. K. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1319.
- [19] Bamford, C. H. *Eur. Polym. J.* **1989**, *25*, 683.
- [20] Russell, G. T.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 2459.
- [21] Buback, M.; Kowollik, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3211.
- [22] Vana, P.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 952.
- [23] Smith, G. B.; Russell, G. T.; Heuts, J. P. A. *Macromol. Theory. Simul.* **2003**, *12*, 299.
- [24] Buback, M.; Hippler, H.; Schweer, J.; Vögele, H. P. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7*, 261.
- [25] de Kock, J. B. L.; Klumperman, B.; van Herk, A. M.; German, A. L. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6743.
- [26] Johnston-Hall, G.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2730.
- [27] Lovestead, T. M.; Theis, A.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4975.
- [28] Seno, M.; Kiso, Y.; Tanaka, H.; Sato, T. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 1075.

- [29] Medvedevskikh, Y. G.; Kitsya, A. P.; Bazylyak, L. I.; Bratus, A. M.; Turovskii, A. A.; Zaikov, G. E. *Kinetics and Catalysis* **2004**, 45 (4), 497.
- [30] Medvedevskikh, Y. G.; Kytsya, A. R.; Bazylyak, L. I.; Bratus, A. M.; Turovski, A. A.; Zaikov, G. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91 (4), 2376.
- [31] Lecamp, L.; Youssef, B.; Bunel, C.; Lebaudy, P. *Polymer* **1999**, 40 (23), 6313.
- [32] Bosch, P.; Serrano, J.; Mateo, J. L.; Calle, P.; Sieiro, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36 (15), 2775.
- [33] Nikitin, A. N. *Macromol. Theory Simul.* **1996**, 5 (5), 957.
- [34] Sato, T.; Oka, M.; Tanaka, H.; Ota, T. *Eur. Polym. J.* **1988**, 24 (2), 129.
- [35] Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1689.
- [36] Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Kajiwara, A.; Klumperman, B.; Russell, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1355.
- [37] Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191.
- [38] Areizaga, J.; Cortázar, M. M.; Elorza, J. M.; Iruin, J. J. *Polímeros. Síntesis*: Madrid, 2002.
- [39] Odian, G. *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons: New York, 2004.
- [40] Christie, D. I.; Gilbert, R. G. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 403.
- [41] Clay, P. A.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1995**, 28, 552.
- [42] Whang, B. C. Y.; Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *Aust. J. Chem.* **1991**, 44, 1133.
- [43] Buback, M.; Gilbert, R. G.; Russell, G. T.; Hill, D. J. T.; Moad, G.; O'Driscoll, K. F.; Shen, J.; Winnik, M. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 851.
- [44] Tobita, H.; Shiozaki, H. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, 10, 676.
- [45] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. Eds. *Polymer Handbook*, 4th ed. Wiley-Interscience: New York, 2003.
- [46] Kukulj, D.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1998**, 31, 994.
- [47] Van Berkel, K. Y.; Russell, G. T.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **2005**, 38, 3214.

6a

Resumen y Conclusiones

6a. Resumen y Conclusiones

6a.1. OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de diferentes aspectos de la cinética de la polimerización de algunos metacrilatos que tiene lugar por vía radical.

Los polimetacrilatos son uno de los polímeros más usados hoy en día debido a la gran cantidad de aplicaciones que pueden tener en función de sus propiedades. Por este motivo, el conocimiento en profundidad de los parámetros que regulan sus cinéticas de polimerización es fundamental, ya que las propiedades de los materiales obtenidos dependen de ellas.

La cinética de polimerización convencional de una gran variedad de metacrilatos y los principales factores físicos y químicos que influyen en ella (temperatura, concentración de iniciador y monómero, composición química, ...) han sido objeto de muchas investigaciones desde hace décadas, pero se consideró que había todavía algunos aspectos importantes, como los investigados en este trabajo, cuyo análisis podría contribuir a un conocimiento más profundo de dicha cinética.

Los principales objetivos planteados en esta Tesis Doctoral son:

1. Profundizar en el conocimiento de la estructura y dinámica del radical en propagación.
2. Analizar la influencia de la presencia de sales iónicas en la cinética de polimerización radical de metacrilatos.
3. Estudiar el periodo de postpolimerización de monómeros metacrílicos.

6a.2. METODOLOGÍA

El estudio se ha basado principalmente en resultados derivados de experimentos de espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Esta técnica es una herramienta muy útil para abordar los objetivos propuestos, ya que permite extraer información muy valiosa sobre la estructura y dinámica del radical en propagación. Además, la posibilidad de registrar espectros de EPR a distintos tiempos de la reacción permite obtener información cualitativa de la cinética y también valores cuantitativos de los parámetros que controlan la misma. También se utilizaron otras técnicas complementarias como espectroscopía FT-IR, Polimerización por Láser Pulsado y

Cromatografía de Exclusión de Tamaños, fundamentalmente. Además, en los casos necesarios, se hizo uso de modelizaciones y cálculos teóricos para interpretar los espectros registrados y extraer información sobre la estructura y la dinámica interna del sistema.

6a.2.1. Estructura y dinámica del radical metacrílico en propagación

El espectro de EPR registrado en la polimerización *in situ* de monómeros metacrílicos presenta una fuerte dependencia con las condiciones experimentales, principalmente con la viscosidad y la temperatura del medio de reacción. Este hecho se ha relacionado con el cambio en el régimen de movimiento del extremo final del radical en propagación.

La movilidad de este radical se estudió mediante análisis de sus espectros de EPR en un medio fluido y otro altamente viscoso, que corresponden a los límites de régimen de movimiento rápido y lento, respectivamente. Para abordar este estudio, se llevó a cabo un análisis conformacional del extremo del radical y simulaciones teóricas de los espectros de EPR. La metodología computacional empleada fue un esquema DFT seleccionado previamente como el más adecuado y fiable para el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico.

Un análisis detallado de la dependencia de los espectros de EPR con la temperatura, mediante una teoría basada en la Ecuación Estocástica de Liouville, permitió profundizar en el conocimiento de la dinámica interna del extremo del radical en propagación.

6a.2.2. Polimerización radical de metacrilatos en presencia de sales iónicas

La presencia de sales iónicas en la polimerización de metacrilatos produce un gran aumento de la concentración de radicales, tal y como se comprobó mediante espectroscopía de EPR.

La naturaleza de la interacción entre la sal iónica y el monómero se analizó mediante espectroscopía FT-IR.

También se estudió el efecto de la sal en la cinética de polimerización a partir de medidas cuantitativas de las señales de EPR, que permitieron la evaluación de los coeficientes de velocidad en estas nuevas condiciones de reacción.

6a.2.3. Postpolimerización de metacrilatos

Se investigó la polimerización de cuatro monómeros metacrílicos mediante un método experimental en dos pasos que consiste en un periodo breve de fotoiniciación inicial seguido del registro de la concentración de monómero en la oscuridad. Se observó que se produce un proceso de postpolimerización importante ya que, incluso a bajas conversiones de monómero, permanece una concentración de radicales no despreciable tras interrumpir la producción de radical primarios.

Se desarrollaron expresiones cinéticas para determinar la fracción de cadenas vivas y muertas durante el transcurso de la postpolimerización.

Haciendo uso de los resultados cinéticos y de las distribuciones de peso molecular, se obtuvieron los valores de la concentración de radicales en el periodo de oscuridad, el coeficiente de velocidad de terminación promedio y las constantes de transferencia al monómero y al iniciador para distintas reacciones de polimerización.

6a.3. CONCLUSIONES GENERALES

✚ Se ha establecido la metodología más adecuada para el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico (a_{iso}). Los principales resultados a destacar son los siguientes:

- El esquema computacional B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G* es muy adecuado para la predicción de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico de radicales con núcleos de las dos primeras filas de la Tabla Periódica. En el caso de los núcleos de la tercera fila, para los cuales el conjunto de base EPR-III no ha sido parametrizado, y/o radicales de tamaño medio y grande, se ha comprobado que la combinación B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* es una buena alternativa ya que proporciona valores con una precisión similar pero requiere menos tiempo computacional.

(*J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1114; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 180 (2005) 1421; *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 7626).

- El núcleo ^{14}N presenta un comportamiento especial, ya que los valores de a_{iso} obtenidos con la base más pequeña, 6-31G*, son más próximos a los experimentales que los que proporcionan las otras bases probadas de mayor tamaño. Para este núcleo, es más adecuado realizar tanto la optimización de geometría como el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico con B3LYP/6-31G*.

(*J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 13600).

✚ A medida que avanza la polimerización de monómeros metacrílicos por vía radical, el espectro de EPR correspondiente al radical en propagación muestra una evolución en su forma. Este hecho se ha interpretado como una consecuencia del aumento en viscosidad asociado a la reacción, que hace que la rotación interna del extremo del radical esté cada vez más impedida.

La variación de la energía conformacional en función del ángulo de rotación interna en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ indica que hay dos conformaciones equivalentes preferentes, cuyas a_{iso} calculadas con B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* son muy próximas a las derivadas del espectro de EPR experimental de 13 líneas registrado a baja conversión, donde el medio es fluido y el radical en propagación rota libremente. A medida que transcurre la reacción, el espectro evoluciona hacia otro de 9 líneas, que se puede simular correctamente mediante superposición de los espectros correspondientes a las conformaciones “congeladas” dentro de una distribución en torno a la más probable y ponderando cada una de ellas según su población de Boltzmann relativa.

(*Chem. Phys.*, 340 (2007) 237).

✚ Se han simulado los espectros de EPR del radical en propagación a diferentes temperaturas utilizando una metodología computacional que proporciona dichos espectros resolviendo la Ecuación Estocástica de Liouville que resulta de la modelización adecuada de la dinámica del radical. Los espectros simulados concuerdan muy bien con los experimentales, cualitativa e incluso cuantitativamente, para todo el intervalo de temperaturas estudiado (273 – 393 K), lo que confirma la hipótesis de que la torsión interna en torno al enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$ es responsable de la variación en las intensidades relativas de las líneas espectrales con la temperatura.

(*J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 11202).

✚ En la polimerización de metacrilatos en presencia de una sal de litio se observa un gran aumento de la intensidad de los espectros de EPR respecto de la existente en ausencia de la misma. El complejo de coordinación formado entre el catión litio y el éter del grupo éster del monómero dificulta o incluso puede llegar a impedir la reacción de terminación debido a repulsiones electrostáticas. Como consecuencia, el coeficiente de velocidad de terminación disminuye significativamente, y es posible que se obtengan de esta forma cadenas poliméricas “vivas “ o “quasi-vivas”.

(*Resultados no publicados todavía*).



El estudio de la postpolimerización de cuatro monómeros metacrílicos indica que hay una fracción importante de radicales que sobreviven tras interrumpir la producción de radicales primarios, y continúa la polimerización durante largos periodos de tiempo. La existencia de estos radicales persistentes puede explicar algunos fenómenos observados previamente y que se habían atribuido a errores experimentales, como la polimerización espontánea, la aparición de picos de alto peso molecular en fotopolimerización, etc.

La terminación bimolecular entre macroradicales no es el proceso de terminación de cadena preferente durante la polimerización en la oscuridad. La transferencia al monómero y/o al iniciador controla el peso molecular final durante este periodo.

A pesar de los procesos de transferencia, los polímeros obtenidos en los experimentos de postpolimerización tienen un peso molecular extremadamente alto, lo que convierte a este método en adecuado para sintetizar materiales de ultra-alto peso molecular mediante polimerización por vía radical convencional.

(*Macromolecules*, 38 (2005) 7601; *Macromolecules*, 40 (2007) 8168).

6b

Summary and Conclusions

6b. Summary and Conclusions

6b.1. OBJECTIVES

This PhD Thesis is focused on the study of different aspects of the radical polymerization of methacrylates.

The polymethacrylates are one of the most used polymers today due to the great quantity of applications that they can have depending on their properties. For this reason, the knowledge in depth of the parameters governing their reaction kinetics is of fundamental importance, since the properties of the obtained materials depend on them.

The conventional polymerization kinetics of a great variety of methacrylates, and the main physical and chemical factors influencing it (temperature, initiator and monomer concentrations, chemical composition, ...) have been the subject of many researches for several decades. Nevertheless, there was some remaining aspects, such as the investigated in this work, the analysis of which could contribute to a deeper knowledge of the polymerization kinetics.

The main objectives proposed in this PhD Thesis are:

1. Deepen in the knowledge of the structure and the dynamics of the methacrylic propagating radical.
2. Analyse the influence of the presence of ionic salts on the polymerization kinetics of methacrylates.
3. Study the postpolymerization period of methacrylic monomers.

6b.2. METHODOLOGY

The consecution of the objectives was supported mainly by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy results. This technique is very useful for this study since it allows both quantitative determination of the radical concentration leading to kinetics parameters, and structural features regarding to the conformational dynamics of the propagating radical. Other techniques, as FT-IR spectroscopy, Laser Pulsed Polymerization and Size Exclusion Chromatography, were complementary used as well. Theoretical modellizations were also required to interpret the registered spectra and extract valuable information about the structure and the internal dynamics of the system.

6b.2.1. Structure and dynamics of the propagating methacrylic radical

The EPR spectrum registered on the “in situ” polymerization of methacrylates shows an strong dependence on certain experimental conditions, mainly the viscosity and the temperature of the medium. This fact has been ascribed to a change in the motional regimen of the conformational movement of the propagating radical end.

The mobility of this radical was determined by EPR spectral analysis in fluid and in highly viscosity media, being the limits of a fast and slow motional regimen, respectively. This study was based on a conformational analysis of the propagating radical end and theoretical simulations of the EPR spectra. The computational methodology employed was a DFT protocol previously selected as the most adequate for obtaining reliable isotropic hyperfine coupling constants. The internal dynamics of the propagating radical end was studied also analysing the temperature dependence of the EPR spectra, by a theory based on the Stochastic Liouville Equation.

6b.2.2. Radical polymerization of methacrylates in the presence of ionic salts

The presence of ionic salts in the polymerization of methacrylates gives rise to an enormous increase in the radical concentration, that was observed by EPR spectroscopy.

The interaction between the ionic species and the monomer was analysed by means of FT-IR spectroscopy.

The polymerization kinetic parameters in these experimental conditions were determined by quantitative evaluation of the propagating radical EPR signal.

6b.2.3. Postpolymerization of methacrylates

The radical polymerization of four methacrylic monomers were studied by an experimental two-steps method consisting of a short initial photoinitiated polymerization period and subsequent registration of the monomer concentration evolution in the dark. An important event at the postpolymerization process was observed: a certain and non negligible radical concentration remains after switching off the primary radical production, even at low monomer conversions.

Kinetic expressions were developed to determine the fraction of living and dead polymeric chains during the course of the postpolymerization.

By means of both kinetic results and molecular weight distributions, the radical concentration in the dark period, the termination rate coefficient of the macroradicals, and the transfer constants to the monomer and the initiator were determined.

6b.3. GENERAL CONCLUSIONS

✚ The most adequate methodology for the calculation of the isotropic hyperfine coupling constants (hfccs) has been established. The main results to point out are:

- The computational protocol B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G* is very adequate for the prediction of hfccs of radicals containing nuclei of the first and second rows of the Periodic Table. In the case of the third row nuclei, for which EPR-III basis set is not parametrized, and/or radicals of medium or large size, the B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* combination has demonstrated to be a good alternative, since it provides values with almost similar accuracy but with less computational demand.

(*J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1114; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 180 (2005) 1421; *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 7626).

- The ^{14}N nucleus presents an special behaviour, being the hfccs values obtained with the smaller basis set, 6-31G*, closer to the experimental ones than those derived from the calculations with the other bigger basis sets tested. In the case of this nucleus, determination of both, the geometry optimization and the calculation of hfccs, with B3LYP/6-31G* resulted to be the most adequate protocol.

(*J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 13600).

✚ EPR spectra corresponding to the propagating radical present during the polymerization of methacrylates have been registered at different times of the reaction. The observed evolution in the spectral shape as the polymerization progresses has been interpreted as a consequence of the increase in viscosity that hinders the internal rotation of the radical end.

The conformational analysis by rotation around the $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ bond indicates that there are two preferred equivalent conformations, whose hfccs calculated at B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* level are in very good agreement with those derived from the experimental EPR spectrum registered at low conversion, when the medium is fluid and the propagating radical rotates freely. As the polymerization reaction proceeds, the medium becomes highly viscous, and the new EPR spectral pattern is well simulated assuming the contribution of “frozen” conformations within a tilt angle distribution around the most stable one and weighing each conformation according to its relative Boltzmann population.

(*Chem. Phys.*, 340 (2007) 237).

Simulation of the cw-EPR spectra of the propagating radical at different temperatures have been carried out by using a computational methodology that provides the spectral profile solving the Stochastic Liouville Equation resulting from the suitable modelling of the radical dynamics. The simulated spectra agree well with the experimental ones, qualitatively and even quantitatively, for all the studied range of temperature (273 – 393 K), which confirms the hypothesis that the internal torsion around the $C_{\alpha}-C_{\beta}$ bond is responsible of the variation in the relative intensities of the spectral lines with temperature.

(*J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 11202).

The presence of a lithium salt in the polymerization of methacrylates gives rise to a great increase in the intensity of the EPR spectra, respect to that observed in its absence. The coordination complex formed between the lithium cation and the ether of the ester group of the monomer hinders or even can prevent the termination reaction due to electrostatic repulsions. As a consequence, the termination rate coefficient decreases significantly, and it is possible to consider that “living” or “quasi-living” polymeric chains would be obtained in this way.

(*Unpublished results yet*).

The study of the postpolymerization of four methacrylic monomers indicates that there is an important fraction of radicals that survives after switching off the production of primary radicals, and continues the polymerization reaction for long periods of time. The existence of these persistent radicals can explain some observed phenomena previously ascribed to experimental errors, such as the spontaneous polymerization, the occurrence of high molecular weight peaks in photopolymerization, etc.

The bimolecular termination between macroradicals is not the preferred stop-chain event during polymerization in the dark. The transfer to the monomer and/or to the initiator controls the final molecular weight during postpolymerization.

In spite of the transfer events, the polymers obtained during these postpolymerization experiments are of extremely high molecular weight, making this method suitable to synthesize ultrahigh molecular weight materials by conventional free radical polymerization.

(*Macromolecules*, 38 (2005) 7601; *Macromolecules*, 40 (2007) 8168).

Anexos

Anexo I. Teoría del Funcional de la Densidad y Conjuntos de Funciones de Base

I.I. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT) consideran la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía. Este tipo de metodología ha adquirido una especial relevancia en la última década y se ha convertido en una alternativa a los métodos de correlación *ab initio* tradicionales, ya que también introducen los efectos de la correlación electrónica, es decir, las contribuciones energéticas procedentes de las interacciones individuales entre los electrones, con un coste computacional menor.

Los métodos DFT derivan de la investigación mecano-cuántica llevada a cabo en los años 20, especialmente el modelo de Thomas-Fermi-Dirac y del trabajo anterior de Slater, y se basan en modelizar la correlación electrónica mediante funcionales generales de la densidad electrónica.^[1]

La base Químico-Cuántica de la metodología DFT fue establecida en 1964 por P. Hohenberg y W. Kohn^[2] a través de dos teoremas. El primer teorema propuesto se enuncia como sigue: *“Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental”*. En el segundo teorema se establece que la densidad electrónica obedece el Principio Variacional para la energía: *“La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía”*. Este enunciado indica que existe un único funcional que determina la energía y la densidad electrónica de forma exacta, pero no da la forma de dicho funcional. Propusieron un eficaz método, que consiste en considerar que la energía electrónica puede dividirse en varios términos:

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{xc}[\rho] \quad (\text{A.1})$$

donde E^T es la energía cinética, E^V incluye términos que describen la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y de la repulsión entre pares de núcleos, E^J es el término de repulsión electrón-electrón y E^{xc} es el término de correlación e intercambio, que incluye la parte restante de las interacciones electrón-electrón. Todos los términos,

excepto la repulsión núcleo-núcleo, son funciones de la densidad electrónica (ρ).

La suma $E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho]$ corresponde a la energía clásica de la distribución de carga, y el término $E^{XC}[\rho]$ tiene en cuenta la energía de intercambio resultante de la antisimetrización de la función de onda y la correlación dinámica en los movimientos de los electrones individuales. La forma de E^{XC} se desconoce, pero Hohenberg y Kohn demostraron que viene determinado por la densidad electrónica, es decir, es un funcional de la densidad electrónica. Por eso, los diferentes métodos DFT existentes proponen distintas expresiones para este funcional, que dependen de las densidades de espín y en algunos casos también de sus gradientes:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{A.2})$$

donde ρ_α es la densidad de espín α , ρ_β es la densidad de espín β , ρ es la densidad de espín total ($\rho_\alpha + \rho_\beta$), y $\nabla\rho_\alpha$ y $\nabla\rho_\beta$ son los gradientes de las densidades de espín α y β , respectivamente.

El procedimiento para la resolución de las ecuaciones de Khon-Sham^[3-5] consiste en aplicar el Principio Variacional a la energía electrónica $E[\rho]$, es decir, es un método iterativo similar al empleado en las ecuaciones Hartree-Fock. Se parte inicialmente de un sistema ficticio de electrones que no interaccionan, cuya densidad asociada se toma como la densidad electrónica de partida del sistema real de electrones interaccionantes y, a partir de ese valor, se calcula E_{XC} a través de la expresión aproximada para la dependencia del funcional E_{XC} con la densidad. La resolución de las ecuaciones de Khon-Sham da como resultado un conjunto inicial de orbitales, ϕ_i , que servirán como punto de partida para calcular un valor de ρ mejorado con el que se repetirá el proceso hasta llegar a la convergencia.

La mayoría de los métodos DFT dividen E^{XC} en dos partes: funcional de intercambio, $E^X[\rho]$, y funcional de correlación, $E^C[\rho]$:

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad (\text{A.3})$$

y ambos pueden ser de dos tipos: locales, si dependen sólo de ρ , y funcionales corregidos con gradiente o no locales, que depende de ρ y $\nabla\rho$.

Los métodos DFT están definidos por un funcional de intercambio y un funcional de correlación. Por ejemplo, el conocido funcional BLYP contiene el funcional de intercambio corregido con gradiente de Becke (B)^[6] y el funcional de correlación corregido con gradiente de Lee, Yang y Parr (LYP).^[7]

La teoría Hartree-Fock incluye automáticamente los principales efectos de

correlación entre pares de electrones con el mismo espín (lo que se conoce como *intercambio*) cuando hace que se cumpla el requerimiento de antisimetría de la función de onda. Los llamados funcionales híbridos incluyen, además, la parte de intercambio HF, es decir, contienen una mezcla de intercambio DFT y HF, junto con correlación DFT.

$$E_{\text{híbrido}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (\text{A.4})$$

Los principales funcionales empleados en este trabajo son los híbridos B3LYP, B3P86 y B3PW91. Los tres incluyen el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke^[8] (B3), y difieren en el funcional de correlación. B3LYP contiene el funcional no local de Lee, Yang y Parr (LYP);^[7] B3P86 incluye el funcional corregido con gradiente de Perdew de 1986 (P86);^[9] en el método B3PW91, la correlación electrónica es considerada mediante el funcional no local propuesto por Perdew y Wang en 1991 (PW91).^[10]

I.II. CONJUNTOS DE FUNCIONES DE BASE

Un conjunto de funciones de base consiste en un conjunto de funciones matemáticas que se emplean para describir los orbitales de un sistema molecular.

Normalmente, los programas de cálculo tienen diferentes conjuntos predefinidos, con distinto número y tipo de funciones de bases. Las bases estándares para cálculos de estructura electrónica utilizan combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar los orbitales (*Gaussian Type Functions*, GTO). Las funciones gaussianas en su forma cartesiana tienen la forma general:

$$g(\alpha, \mathbf{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (\text{A.5})$$

donde α es una constante que determina el tamaño de la función (extensión radial); la función exponencial va multiplicada por potencias de x , y , z y por una constante de normalización para que la integral de g^2 sobre todo el espacio sea la unidad.

Las funciones de base están formadas por combinaciones lineales de estas gaussianas:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (\text{A.6})$$

donde los coeficientes $d_{\mu p}$ son constantes fijas en un conjunto de bases dado.

Las funciones gaussianas g_p suelen denominarse *primitivas*. Cuando las funciones de base están compuestas por varias primitivas se llaman *contraídas* y cuando constan de una única primitiva se denominan *no-contraídas*.

Los conjuntos de base mínimos contienen el mínimo número de funciones de base necesario para cada átomo. Por ejemplo, el átomo de hidrógeno vendría descrito por una función $1s$, mientras que para el carbono serían necesarias cinco funciones de base ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Utilizan orbitales de tipo atómico y tamaño fijo. Un ejemplo es la base STO-3G, que utiliza tres primitivas gaussianas por función de base.

Una forma de hacer más grande un conjunto de base es aumentando el número de funciones de base por átomo. Esto es lo que hacen los conjuntos doble-zeta (DZ), triple-zeta (TZ), etc., en los que el tamaño de la base se aumenta reemplazando cada función por dos funciones, tres, etc., respectivamente.

Las bases llamadas *split valence* o de valencia desdoblada se caracterizan porque cada orbital interno viene descrito por una única función de base y cada orbital atómico de valencia por varias funciones. Por ejemplo, una de estas bases es la 6-31G,^[11] que es una base doble-zeta caracterizada porque cada orbital interno viene descrito por una única función gaussiana contraída combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, y cada orbital externo por dos gaussianas contraídas, una de 3 primitivas y otra de 1 primitiva.

Los conjuntos *split valence* permiten a los orbitales cambiar el tamaño pero no la forma. Las bases con funciones de polarización eliminan esta limitación añadiendo para la descripción de cada átomo, orbitales con momento angular mayor al requerido para el estado fundamental. Por ejemplo, añadiendo funciones p a los átomos de hidrógeno, funciones d a los átomos de carbono, funciones f a los metales de transición, etc. Un ejemplo es la base 6-31G(d),^[12-14] también llamada 6-31G*, que corresponde al conjunto de base 6-31G con funciones d añadidas a átomos pesados (átomos distintos del hidrógeno). Otra posibilidad es añadir funciones de polarización múltiple por átomo al conjunto de base. Por ejemplo, la base 6-31G(2d) añade dos funciones d por átomo pesado.

Las funciones difusas son versiones de gran tamaño de las funciones tipo s y tipo p y permiten a los orbitales ocupar una región mayor del espacio. Por ejemplo, la base 6-31+G(d)^[15] es similar a la 6-31G(d) pero con funciones difusas añadidas a átomos pesados. Los conjuntos de base con funciones difusas son importantes para sistemas donde los electrones están relativamente cerca del núcleo: aniones, sistemas en estados excitados, radicales, sistemas con potenciales de ionización bajos, estados de transición, etc.

Los conjuntos de base descritos hasta ahora (STO-NG, N-31G y sus variantes) fueron introducidos por Pople *et al.*^[12,13] Posteriormente, Dunning *et al.*^[16,17] desarrollaron

otro tipo de funciones de base específicas para métodos que incluyen correlación electrónica, como la cc-pVQZ.^[18-20]

Las cuatro bases empleadas fundamentalmente en este trabajo son: 6-31G*, TZVP,^[21] EPR-III^[22,23] y cc-pVQZ, todas ellas son conjuntos de funciones gaussianas contraídas. La base 6-31G*, como ya se ha indicado, es una base pequeña doble-zeta con polarización (funciones *d* añadidas a átomos pesados) y un esquema de contracción para los elementos de la primera fila de (10s4p1d)/[3s2p1d]. TZVP es una base triple-zeta en la valencia con funciones de polarización, y ha sido optimizada para ser empleada con métodos DFT. EPR-III es una base grande, también triple-zeta, que incluye funciones difusas, polarizaciones *d* dobles y un conjunto de funciones de polarización *f*. Además, la parte *s* ha sido mejorada para describir mejor la región nuclear: (6s2p)/[4s2p] para el átomo de hidrógeno y (11s7p2d1f)/[7s4p2d1f] para los átomos de la segunda fila desde el átomo de boro hasta el átomo de flúor. Este conjunto de funciones de base ha sido optimizado para el cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico mediante métodos DFT, pero desafortunadamente, sólo es aplicable a elementos de las dos primeras filas de la Tabla Periódica (átomo de H hasta átomo de F).

La última base empleada es la cc-pVQZ, una base de Dunning cuádruple-zeta, con polarización en la capa de valencia y consistente en correlación, formada por una contracción de (27s9p3d2f1g) a [5s4p3d2f1g] para la segunda fila.

I.III. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, 1989.
- [2] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864.
- [3] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, 1133.
- [4] Seminario, J. M.; Politzer, P. *Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry*. Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [5] Koch, W.; Holthausen, M. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH: Germany, 2001.
- [6] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
- [7] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [8] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [9] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- [10] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244.
- [11] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657.
- [12] Hariharan, P.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, 28, 213.
- [13] Krishnan, R.; Binkley, J.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [14] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- [15] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
- [16] Dunning, T. H. Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- [17] Kendall, R. A.; Dunning, T. H. Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.

- [18] Wood, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1914.
- [19] Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1930.
- [20] Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 9790.
- [21] Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560.
- [22] Rega, N.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 11060.
- [23] Barone, V. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11659.

Anexo II. Tablas Suplementarias

Tabla Suplementaria 1. Constantes de acoplamiento hiperfino isotrópico (G) de los radicales de la Figura 2.2 calculadas con: (A) B3P86/6-31G*//B3P86/6-31G*, (B) B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*, (C) B3P86/EPR-III//B3P86/6-31G*, (D) B3PW91/6-31G*//B3PW91/6-31G*, (E) B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*, (F) B3PW91/EPR-III//B3PW91/6-31G*.

nº	Radical	Núcleos	<i>a</i> _{iso} (teórica)					
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
1a	BO	¹¹ B	364.7	383.6	370.3	363.5	383.4	369.8
		¹⁷ O	-0.2	-4.2	-4.2	0.2	-4.1	-4.0
2a	BeF	⁹ Be	-105.9	-123.5	-101.3	-105.2	-112.5	-100.6
		¹⁹ F	65.6	164.1	87.4	62.9	82.4	84.3
3a	BeH	⁹ Be	-71.7	-75.2	-67.6	-71.5	-74.9	-67.2
		¹ H	63.0	57.1	66.2	62.4	56.6	65.1
4a	CH	¹³ C	13.8	4.1	11.5	13.7	2.3	10.2
		¹ H	-19.1	-17.4	-17.4	-20.2	-18.3	-18.3
5a	CN	¹³ C	186.0	210.2	207.2	187.5	210.6	209.7
		¹⁴ N	-7.7	-9.0	-8.1	-8.2	-9.3	-8.5
6a	CO ⁺	¹³ C	490.1	575.5	560.6	491.8	577.5	562.8
		¹⁷ O	10.9	10.5	9.5	11.2	10.5	9.6
7a	H ₂ ⁺	¹ H	346.0	315.2	339.9	348.8	319.3	343.1
8a	NH	¹⁴ N	6.4	1.6	4.7	6.4	0.9	4.3
		¹ H	-21.7	-21.0	-20.1	-23.0	-22.0	-21.2
9a	OH	¹⁷ O	-16.6	-2.1	-10.7	-16.8	-1.3	-10.4
		¹ H	-24.2	-23.9	-22.9	-25.4	-25.1	-23.9
10a	O ₂	¹⁷ O	-13.9	-6.9	-11.2	-14.2	-6.9	-11.3
11a	BH ₂	¹¹ B	141.1	128.9	121.8	141.2	128.0	121.6
		¹ H	10.6	11.5	10.8	9.8	10.8	10.1
12a	BeOH	⁹ Be	-98.8	-107.7	-91.8	-98.0	-99.8	-91.1
		¹ H	1.2	2.8	1.3	1.2	0.5	1.2
13a	CH ₂	¹ H	-8.1	-6.1	-7.1	-9.2	-7.2	-8.1
14a	CH ₂ ⁻	¹³ C	30.7	12.6	22.7	31.2	11.6	22.4
		¹ H	-18.5	-15.8	-15.3	-19.4	-16.5	-16.1
15a	C ₂ H	¹³ C	342.4	381.4	369.3	342.7	381.4	369.8
		¹³ C _(H)	71.0	81.3	79.8	69.3	80.0	78.4
		¹ H	22.4	20.3	20.3	23.3	21.4	21.1
16a	C ₂ O	¹³ C	15.7	6.9	10.0	16.2	5.6	9.7
		¹³ C _(O)	-2.7	-9.5	-8.1	-2.9	-9.5	-8.6
		¹ H	124.4	119.3	128.7	124.7	120.1	128.8
17a	HCO	¹³ C	147.8	138.0	133.9	147.1	137.8	133.4
		¹⁷ O	-10.6	-8.3	-10.8	-10.7	-8.2	-10.7
18a	HOO	¹ H	-10.0	-8.8	-8.6	-10.7	-9.1	-13.9
19a	H ₂ O ⁺	¹ H	-24.7	-25.1	-24.2	-26.0	-26.3	-25.4
		¹⁷ O	-29.2	-9.9	-18.5	-29.8	-9.3	-18.4
20a	NH ₂	¹⁴ N	11.2	4.9	7.9	11.4	4.6	7.8
		¹ H	-23.7	-22.6	-21.7	-25.0	-23.6	-22.8
21a	NO ₂	¹⁴ N	52.8	51.4	50.6	52.6	51.3	50.6
		¹⁷ O	-14.1	-14.0	-17.8	-14.2	-13.8	-17.7
22a	CH ₃	¹³ C	42.1	20.9	24.6	43.4	21.2	24.8
		¹ H	-27.0	-24.0	-24.4	-28.4	-25.1	-25.6
23a	FCH ₂	¹⁹ F	60.8	43.1	46.3	61.3	43.8	50.1
		¹³ C	41.7	24.7	28.3	42.9	25.4	28.9
24a	F ₂ CH	¹ H	-27.9	-25.6	-24.8	-29.2	-26.8	-27.7
		¹⁹ F	71.1	68.7	73.4	72.1	68.8	73.6
25a	F ₃ C	¹³ C	147.5	141.4	136.9	148.2	142.2	137.5
		¹ H	20.5	19.9	20.9	19.8	19.2	20.1
26a	H ₂ BO	¹⁹ F	135.3	129.4	134.7	135.5	128.3	133.9
		¹³ C	252.9	264.2	256.2	252.5	265.0	256.3
27a	H ₂ CN	¹ H	109.8	110.0	120.5	108.9	109.0	120.4
		¹¹ B	-25.3	-26.6	-25.9	-25.9	-27.4	-26.6
27a	H ₂ CN	¹ H	77.0	74.6	81.9	77.1	73.9	81.8
		¹³ C	-22.5	-23.9	-23.4	-23.5	-25.0	-24.3
27a	H ₂ CN	¹⁴ N	9.1	3.2	5.4	9.4	3.2	6.0

Tabla Suplementaria 1. (Continuación)

nº	Radical	Núcleos	<i>a_{iso}</i> (teórica)					
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
28a	H ₂ CO ⁺	¹ H	116.6	113.3	127.3	116.5	112.5	127.0
		¹³ C	-28.2	-32.0	-31.7	-29.1	-33.2	-32.7
29a	H ₂ NO	¹ H	-14.4	-6.5	-13.8	-14.9	-6.7	-14.3
		¹⁴ N	7.1	8.4	4.5	7.2	8.6	4.5
30a	NH ₃ ⁺	¹⁴ N	17.7	10.6	12.9	18.3	10.7	13.2
		¹ H	-27.7	-27.3	-26.9	-29.0	-28.5	-28.1
31a	CH ₂ CH	¹³ C(CH ₂)	-7.5	-4.6	-5.2	-8.4	-5.5	-5.9
		¹ H _{cis}	58.3	57.1	62.4	58.5	56.7	62.3
		¹ H _{trans}	36.1	36.3	40.3	36.1	35.8	40.0
		¹³ C(CH)	118.5	108.5	103.0	119.8	109.1	104.1
		¹ H(CH)	12.0	13.6	13.8	11.0	13.1	12.9
32a	H ₂ CCN	¹ H	-23.2	-20.8	-21.3	-24.4	-21.7	-22.3
		¹⁴ N	4.2	1.3	2.4	4.3	1.4	2.5
33a	H ₂ CCO ⁺	¹ H	-23.0	-20.9	-21.4	-24.2	-20.9	-22.5
34a	H ₂ CNO	¹ H _{cis}	28.8	27.8	32.1	29.1	28.4	31.8
		¹ H _{trans}	6.4	6.5	7.9	6.5	6.7	7.8
		¹⁴ N	29.4	28.4	29.4	29.4	28.3	28.5
		¹⁷ O	-16.5	-10.1	-18.0	-16.9	-10.0	-14.9
35a	CH ₃ NH	³ ¹ H(CH ₃)	28.6	30.7	33.0	30.2	30.0	32.7
		¹⁴ N	9.1	6.4	9.1	13.2	6.4	9.27
		¹ H(NH)	-20.9	-21.3	-20.6	-23.5	-22.3	-21.6
36a	NH ₂ NH ₂ ⁺	¹⁴ N	9.4	9.4	6.4	9.7	5.2	6.2
		¹ H	-15.9	-15.9	-15.1	-16.5	-15.8	-14.6
37a	C ₂ H ₄ N	¹ H	29.7	28.8	31.5	29.7	28.8	31.3
		¹⁴ N	12.3	5.6	8.5	12.6	5.5	8.6
38a	CH ₂ CHCH ₂	² ¹³ C(CH ₂)	26.8	13.7	15.8	27.8	13.6	16.4
		¹³ C(CH)	-17.4	-16.0	-16.0	-18.3	-16.0	-16.8
		² ¹ H _{trans}	-17.4	-15.3	-15.9	-18.2	-15.3	-16.6
		² ¹ H _{cis}	-16.6	-14.5	-14.9	-17.4	-14.5	-15.6
		¹ H(CH)	5.3	4.7	4.7	5.7	4.7	5.0
39a	(CH ₂) ₂ CH	⁴ ¹ H	22.4	21.5	24.4	22.2	21.9	23.9
		¹³ C(CH)	105.6	95.3	88.6	107.6	95.6	90.7
		¹ H _α	-7.9	-5.0	-7.1	-8.5	-5.9	-7.7
40a	(CH ₃) ₂ N	¹ H	25.5	24.9	27.3	25.4	25.0	27.9
		¹⁴ N	14.5	8.0	10.5	14.9	8.0	12.5
41a	C ₄ H ₆ ⁻	⁴ ¹ H	-11.7	-9.5	-8.5	-12.0	-9.9	-8.7
		² ¹ H	-2.7	-2.5	-2.6	-2.7	-2.6	-2.3
42a	C ₆ N ₄ ⁻	⁴ ¹³ C(CN)	-8.0	-9.5	-9.1	-8.4	-9.9	-9.4
		¹⁴ N	1.7	0.7	1.1	1.8	0.7	1.1
43a	C ₆ H ₅	² ¹ H _o	17.3	17.0	18.9	17.3	17.3	18.8
		² ¹ H _m	5.6	5.2	5.9	5.5	5.0	5.8
		¹ H _p	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1	2.1
44a	(CH ₃) ₃ N ⁺	¹ H	28.1	27.7	29.0	28.1	27.7	29.4
		¹⁴ N	17.9	12.6	14.9	18.5	12.9	15.2
45a	C ₄ H ₈ O ⁺	² ¹ H _{ax(β)}	89.0	87.7	96.6	88.5	87.5	95.9
		² ¹ H _{eq(β)}	38.8	38.6	42.5	38.8	38.8	42.5
46a	C ₆ H ₅ CH ₂	¹³ C ₁	-14.3	-14.9	-13.8	-15.1	-14.7	-14.5
		¹³ C(CH ₂)	30.8	30.9	17.8	32.0	15.7	18.4
		¹ H _o	-6.2	-6.6	-5.7	-6.5	-5.8	-5.9
		¹ H _m	2.8	3.2	2.5	3.0	2.6	2.7
		¹ H _p	-7.1	-7.4	-6.6	-7.4	-6.6	-6.9
		¹ H(CH ₂)	-19.4	-19.4	-17.4	-20.4	-17.8	-18.3
47a	(CH ₃ CH ₂) ₂ N	⁴ ¹ H	37.4	36.0	39.3	37.3	36.1	41.0
		¹⁴ N	14.0	7.7	10.2	14.4	7.8	12.2
48a	C ₈ H ₇	³ ¹ H _β	7.3	6.1	7.8	7.2	6.8	7.8
		³ ¹ H _γ	12.0	9.3	12.9	11.9	11.4	12.9
		¹ H _δ	5.5	5.9	5.8	5.4	5.4	5.7
49a	C ₁₀ H ₇	¹ H ₁	15.5	15.3	16.5	15.5	15.5	16.6
		¹ H ₃	19.4	19.2	21.0	19.5	19.5	21.1
		¹ H ₄	5.3	5.0	5.5	5.1	4.8	5.4
50a	C ₈ H ₁₂ ⁺	⁸ ¹ H _β	27.8	27.7	29.7	27.7	27.8	30.1
		⁴ ¹ H _γ	2.3	2.4	2.5	2.2	2.3	2.5

Tabla Suplementaria 2. Energía (hartree) del estado electrónico fundamental de los radicales de la Figura 2.7 calculada con los siguientes esquemas: (A) B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*; (B) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*; (C) B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G*.

no.	estado	(A)	(B)	(C)	no.	estado	(A)	(B)	(C)
1b	² B ₁	-132.094668	-132.143338	-132.154782	56b	² A ₂	-580.984955	-581.159345	-581.212801
2b	² B ₁	-55.872619	-55.901979	-55.908627	57b	² A	-658.391618	-658.586982	-658.647718
3b	² B ₁	-134.509485	-134.558570	-134.571210	58b-	² B _g	-267.868478	-267.981022	-268.012868
4b	² B ₁	-213.143321	-213.219482	-213.237637	58b+	² A	-267.623251	-267.711469	-267.735273
5b	² B	-291.774025	-291.876000	-291.899780	59b-	² A	-346.507862	-346.643326	-346.680706
6b	² B ₁	-133.268322	-133.314326	-133.327131	59b+	² A	-346.265932	-346.376426	-346.409946
7b	² A'	-172.585158	-172.643899	-172.659181	60b	² B _g	-425.140270	-425.298198	-425.340008
8b	² A	-211.933879	-212.005826	-212.023812	61b	² A	-384.609854	-384.751780	-384.793600
9b	² A ₁	-56.184378	-56.211403	-56.215278	62b	² A''	-304.754235	-304.867219	-304.902229
10b	² A	-134.869120	-134.916745	-134.927809	63b-	² A ₂	-344.073976	-344.198036	-344.236330
11b	² A	-174.198496	-174.256357	-174.270641	63b+	² B ₂	-343.834658	-343.936796	-343.970077
12b	² A	-213.512547	-213.586233	-213.603670	64b	² Π	-129.888156	-129.939236	-129.951843
13b	² A	-292.151167	-292.248107	-292.271426	65b	² A'	-131.082924	-131.144546	-131.158183
14b	² A	-292.146958	-292.242258	-292.270195	66b	² A	-170.401402	-170.471954	-170.489221
15b	² B	-292.153239	-292.248245	-292.275866	67b	² A'	-209.718563	-209.797861	-209.818858
16b	² A	-370.790818	-370.907503	-370.942320	68b	² A'	-288.352788	-288.456012	-288.483743
17b	² A	-410.099677	-410.228596	-410.266919	69b	² A	-366.982322	-367.110428	-367.145260
18b	² A	-406.374009	-406.495212	-406.537913	70b	² A	-445.599719	-445.750952	-445.792485
19b	² B ₁	-172.945136	-173.001595	-173.016024	71b	² A	-521.813807	-521.984033	-522.033019
20b	² B	-212.301530	-212.371502	-212.388629	72b	² A	-600.456181	-600.650781	-600.706886
21b	² A	-525.637681	-525.795583	-525.844066	73b	² A	-910.137085	-910.412231	-910.495209
22b	² A	-289.699834	-289.784691	-289.811751	74b	² A	-910.142138	-910.416813	-910.499545
23b	² A ₁	-329.043454	-329.139973	-329.170831	75b	² A'	-481.309649	-481.463019	-481.507809
24b	² A	-406.487657	-406.604889	-406.642290	76b	² A	-287.141248	-287.242196	-287.270325
25b	² A	-446.983020	-447.116490	-447.166390	77b	² A'	-326.459939	-326.572119	-326.603326
26b	² A	-406.475857	-406.593877	-406.631576	78b	² A	-483.719732	-483.879679	-483.924665
27b	² B ₂	-93.982442	-94.018631	-94.026681	79b	² A	-557.728668	-557.917469	-557.970189
28b	² A	-133.305931	-133.355066	-133.366383	80b	² A'	-244.990088	-245.111220	-245.143504
29b	² A	-172.628168	-172.690021	-172.704658	81b	² A	-284.310385	-284.442395	-284.476895
30b	² A	-325.045217	-325.152338	-325.180876	82b	² A'	-323.629213	-323.771957	-323.808925
31b	² A	-556.100734	-556.270414	-556.327110	83b	² A'	-362.946902	-363.100362	-363.139231
32b	² A'	-263.646148	-263.730509	-263.756440	84b	² A'	-322.375671	-322.518644	-322.558107
33b	² A'	-263.638182	-263.722565	-263.748513	85b	² A	-401.045656	-401.208968	-401.252543
34b	² A	-111.223401	-111.275483	-111.287922	86b	² A'	-169.179622	-169.245014	-169.261609
35b	² A	-189.851004	-189.923089	-189.941402	87b	² A'	-208.501987	-208.578216	-208.599501
36b	² A	-268.481611	-268.577434	-268.604099	88b	² A'	-326.442818	-326.556358	-326.588434
37b	² A	-347.111843	-347.231779	-347.265258	89b	² A'	-326.443830	-326.556992	-326.588823
38b	² A	-229.162270	-229.241232	-229.264415	90b	² A	-405.076890	-405.213955	-405.252936
39b	² A	-267.272909	-267.367703	-267.392269	91b	² A	-483.690380	-483.851278	-483.897352
40b	² A _g	-111.576287	-111.624762	-111.635646	92b	² A	-948.227298	-948.512283	-948.599915
41b	² A	-190.225987	-190.294829	-190.311715	93b	² A	-285.890750	-285.987671	-286.016508
42b	² A _g	-190.227816	-190.296655	-190.313748	94b	² A	-325.238204	-325.347929	-325.379958
43b	² A'	-190.228170	-190.297228	-190.314325	95b	² A	-364.559271	-364.680726	-364.716232
44b	² A'	-268.860533	-268.949086	-268.972223	96b	² A'	-400.245117	-400.376523	-400.417989
45b	² A	-426.128714	-426.263162	-426.304102	97b	² A'	-400.243060	-400.374545	-400.416117
46b	² A	-267.630917	-267.712205	-267.738532	98b	² A'	-439.563159	-439.705973	-439.751124
47b	² A	-306.981832	-307.075682	-307.105637	99b	² A	-538.790010	-538.975292	-539.029066
48b	² A _g	-345.029129	-345.131477	-345.164881	100b	² A	-538.793834	-538.978944	-539.032614
49b	² A	-423.722803	-423.850127	-423.890905	101b	² A	-631.298754	-631.496642	-631.561786
50b	² A	-345.094933	-345.197351	-345.230834	102b	² A'	-630.109453	-630.301273	-630.366658
51b	² A''	-384.394537	-384.509084	-384.546042	103b	² A'	-729.338693	-729.572366	-729.646485
52b	² A	-423.720226	-423.846792	-423.887217	104b	² A'	-729.340945	-729.575385	-729.649599
53b	² A	-735.824026	-736.041484	-736.109605	105b	² A	-553.885035	-554.058863	-554.116421
54b	² A'	-345.081794	-345.183116	-345.216077	106b	² A	-553.882736	-554.056503	-554.114094
55b	² A''	-463.048043	-463.185224	-463.228145					

Tabla Suplementaria 3. Energía (hartree) del estado electrónico fundamental de los radicales de las Figuras 2.11, 2.12 y 2.13, calculadas con: (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* (radicales **1c** – **9c**, **1d** – **19d** y **1e** – **12e**) o B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G* (radicales **10c** – **25c**, **20d** – **25d** y **13e** – **25e**).

Radicales de ²⁹ Si			Radicales de ³¹ P			Radicales de ³³ S		
nº	(A)	(B)	nº	(A)	(B)	nº	(A)	(B)
1c	-589.291312	-589.348733	1d	-342.531631	-342.545596	1e	-513.344193	-513.384300
2c	-1670.278915	-1670.350540	2d	-541.156396	-541.200316	2e	-872.985857	-873.066263
3c	-330.597612	-330.616173	3d	-1261.832287	-1261.88968	3e	-928.558961	-928.617706
4c	-1249.953225	-1250.008828	4d	-1721.737146	-1721.821520	4e	-1435.083854	-1435.179284
5c	-369.938776	-369.961907	5d	-343.686572	-343.705318	5e	-1113.084187	-1113.158541
6c	-409.280033	-409.307624	6d	-443.007974	-443.039197	6e	-1377.817338	-1377.988067
7c	-635.100522	-635.161722	7d	-641.643917	-641.703043	7e	-950.991842	-951.005104
8c	-527.245908	-527.286041	8d	-740.960226	-741.035614	8e	-1082.258088	-1082.329918
9c	-778.683613	-778.708421	9d	-1797.456933	-1797.538824	9e	-780.351306	-780.433711
10c	-641.031134	-641.051317	10d	-1611.319614	-1611.407255	10e	-1823.66799	-1823.769840
11c	-790.406400	-790.425508	11d	-667.148785	-667.219863	11e	-1823.624053	-1823.724972
12c	-928.209265	-928.238510	12d	-1288.336453	-1288.422248	12e	-1104.699285	-1104.768724
13c	-896.057267	-896.086889	13d	-1934.288851	-1934.376450	13e	-2198.881401	-2198.942731
14c	-973.511397	-973.573556	14d	-840.969709	-841.044648	14e	-1180.975563	-1181.014295
15c	-1199.142848	-1199.176348	15d	-496.470951	-496.512910	15e	-1976.196989	-1976.270890
16c	-1049.735404	-1049.770741	16d	-534.957419	-534.991978	16e	-935.426922	-935.462232
17c	-1049.757632	-1049.793106	17d	-460.881171	-460.913545	17e	-1258.394958	-1258.441314
18c	-1159.391279	-1159.431871	18d	-461.688947	-461.721224	18e	-1334.657921	-1334.706181
19c	-763.069915	-763.192469	19d	-688.661860	-688.714729	19e	-1334.626477	-1334.669514
20c	-1517.499457	-1517.548128	20d	-804.780800	-804.808590	20e	-2131.073034	-2131.145515
21c	-1203.492267	-1203.529447	21d	-880.055379	-880.085145	21e	-1981.005607	-1981.076234
22c	-1203.490579	-1203.527615	22d	-922.092176	-922.125141	22e	-2283.579796	-2283.664682
23c	-1203.495733	-1203.536173	23d	-807.400458	-807.424505	23e	-2363.789244	-2363.799853
24c	-1868.200356	-1868.263939	24d	-1228.359099	-1228.373455	24e	-1488.347465	-1488.393739
25c	-1870.652958	-1870.718517	25d	-1006.870705	-1006.894012	25e	-1101.074941	-1101.821176

Anexo III. Detalles Experimentales

III.I. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica estudia el comportamiento de una sustancia paramagnética sometida a un campo magnético externo y a la que se le hace incidir una radiación electromagnética de frecuencia adecuada, capaz de inducir transiciones entre los niveles electrónicos. Para los campos magnéticos más habituales (3400 y 12500 G para bandas X y Q, respectivamente), la condición de resonancia se alcanza para radiaciones en la región de Microondas.^[1-5]

En un espectrómetro de EPR de onda continua, la muestra se introduce en una cavidad resonante que se encuentra sometida al campo magnético estático generado por un electroimán. Las microondas generadas por la fuente de radiación, generalmente un klystron, son dirigidas hacia dicha cavidad mediante una guía de ondas. Por razones técnicas, en EPR se mantiene constante la frecuencia y se realiza un barrido del campo magnético para alcanzar la condición de resonancia. Las microondas que no son absorbidas por la muestra se reflejan y son detectadas por un sistema capaz de transformar la potencia de microondas en corriente eléctrica. Por tanto, cuando se produce el fenómeno de resonancia, la corriente del detector disminuye, dando lugar a la señal de EPR.^[6,7]

La cavidad resonante está diseñada de forma que se amplifiquen las débiles respuestas que proporciona la muestra. No obstante, la detección directa de la señal de absorción sólo es posible en muestras que contienen una alta concentración de electrones desapareados; en caso contrario, el ruido que acompaña a la señal hace muy difícil su detección. Para evitar este problema, es necesario modular la intensidad de campo magnético que recibe la muestra, para lo cual se superpone al campo magnético estático otro campo oscilante (sinusoidal). Como consecuencia, la respuesta resonante también varía sinusoidalmente, lo que lleva a que finalmente la señal registrada sea aproximadamente la primera derivada de la curva de absorción.

La cavidad resonante tiene que tener unas dimensiones muy precisas para que se produzca el fenómeno de resonancia y debe estar diseñada de forma que el campo magnético de la radiación y el estático sean perpendiculares. La muestra se coloca en la cavidad de tal manera que esté sometida a la máxima intensidad del campo magnético

de la radiación de microondas. Además, es muy importante que esté localizada en un mínimo de campo eléctrico, con objeto de evitar pérdidas dieléctricas que harían disminuir la sensibilidad del equipo e incluso dificultar el acople de la cavidad, especialmente en el caso de disolventes altamente polares. Cuando es inevitable trabajar con medios de elevadas constantes dieléctricas, se recurre al empleo de celdas planas o capilares, para situar perfectamente la muestra en un mínimo de campo eléctrico. El problema en estos casos es que la cantidad de muestra se reduce mucho y, en consecuencia, también la sensibilidad.

Para el caso de muestras en disolución, se utilizan celdas o tubos de cuarzo de alta pureza, que no tengan impurezas que puedan interferir en la señal de EPR, como ocurriría en el caso de tubos de vidrio que suelen contener cantidades de iones Fe^{+3} y Mn^{+2} suficientes para ser detectadas por los equipos de EPR.

El estudio de una parte importante de la cinética de polimerización radical de monómeros metacrílicos se llevó a cabo mediante espectroscopía de EPR, registrando espectros a distintos tiempos de la reacción mediante un espectrómetro de banda X de onda continua *Bruker ESP 300* equipado con sistema de control de temperatura *Bruker BVT2000*.

Las disoluciones se introdujeron en tubos de cuarzo *Suprasil* de 3 mm de diámetro interno y se sometieron a alto vacío para eliminar el oxígeno disuelto, ya que éste puede formar una especie radical con los radicales primarios del iniciador que inhibe la polimerización. A continuación, se llevaron a cabo las reacciones de polimerización en la cavidad del espectrómetro, mediante iniciación térmica o fotoquímica, capaz de generar radicales primarios como consecuencia de la homólisis del iniciador. En el caso de fotoiniciación, la irradiación de la mezcla de reacción se realizó *in situ* mediante una lámpara de Xenon de 175 W, con longitudes de onda entre 250 y 400 nm.

Las condiciones empleadas para el registro de los espectros fueron: frecuencia de microondas, 9.5 GHz; frecuencia de modulación, 100 kHz; amplitud de modulación, 3 – 5 G; tiempo de conversión, 40 ms; constante de tiempo, 655 ms; tiempo de barrido, 42 s; potencia, 6.32 mW; ganancia en la recepción, $3 \cdot 10^5$; el número de barridos fue variable dependiendo de la intensidad de la señal.

Para determinar cuantitativamente la concentración de especies radicales en las reacciones de polimerización es necesario realizar un calibrado. Teniendo en cuenta que los espectros de EPR se representan habitualmente como la primera derivada del espectro de absorción, la energía absorbida en el proceso de resonancia es proporcional

al área bajo la curva del espectro de EPR integrado. Para poder determinar la concentración de radicales presentes en el medio de reacción es necesario realizar medidas comparativas de las señales espectrales de los radicales poliméricos en propagación con las de un radical estable de concentración conocida (patrón). Para ello, registramos espectros del radical patrón disuelto en el mismo medio de reacción en el que se realizan las polimerizaciones, pero en ausencia de iniciador, para distintas concentraciones de patrón, y construimos una curva de calibrado representando el área bajo la curva del espectro integrado frente a su concentración.

Existen varios radicales estables que pueden ser usados como patrones de calibrado. Uno de los más utilizados es el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxilo (TEMPOL), que es estable en disolución hasta altas temperaturas. El espectro de EPR del TEMPOL (*Aldrich*, 98%) muestra tres señales iguales, como se observa en la Figura A.1, donde se han representado espectros de este radical para diferentes concentraciones, registrados bajo las mismas condiciones que las utilizadas para las polimerizaciones. La Figura A.2 muestra la correspondiente curva de calibrado para el TEMPOL.

III.II CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN DE TAMAÑOS

La Cromatografía de Exclusión de Tamaños (*Size Exclusion Chromatography*, SEC), es una técnica que utiliza el tamaño de las macromoléculas en disolución para la determinación de su distribución de pesos moleculares (*Molecular Weight Distribution*, MWD).^[8]

El proceso consiste esencialmente en una columna rellena de la fase estacionaria adecuada y un líquido que circula continuamente por la columna y en la que, en un determinado momento, se inyecta una cantidad de la muestra a analizar. La columna cromatográfica actúa como un tamiz molecular, separando las macromoléculas en virtud de su tamaño. A la salida de la columna se sitúa un detector capaz de medir esta separación de tamaños, por ejemplo un medidor de la diferencia de índice de refracción entre el líquido puro y sus disoluciones de polímero. Finalmente, se obtiene la distribución de pesos moleculares a partir del cromatograma SEC mediante un calibrado adecuado.

Las distribuciones de peso molecular de los polímeros sintetizados en esta Tesis se determinaron mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaños utilizando un equipo *Waters 1515 HPLC pump*, que lleva incorporado un detector de índice de refracción

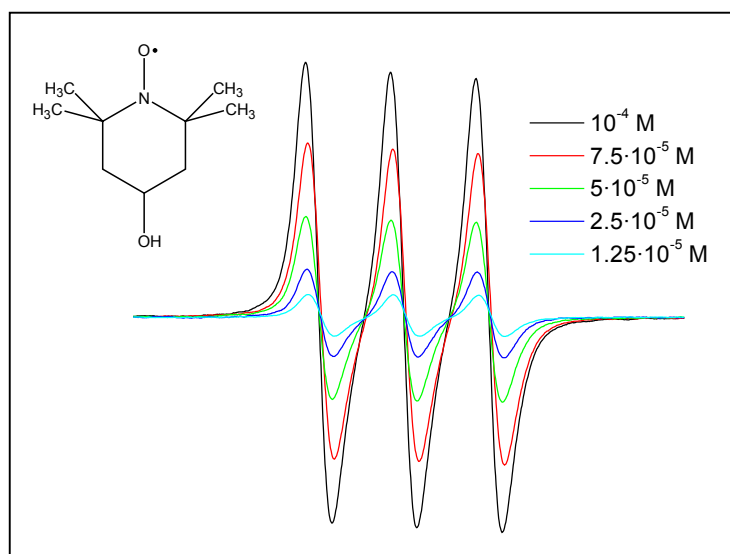


Figura A.1. Espectros de EPR del TEMPOL a diferentes concentraciones.

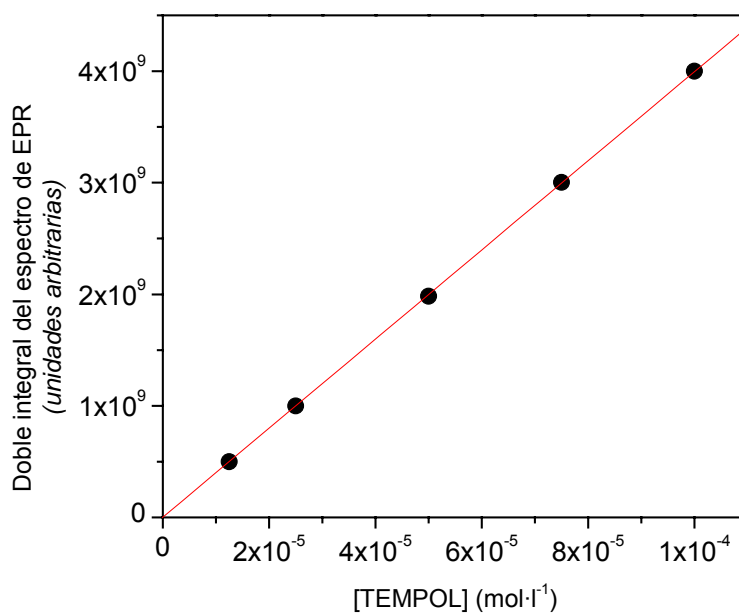


Figura A.2. Curva de calibrado del TEMPOL.

Waters 2414. Las medidas se realizaron a 35 °C, en disolución de THF, bombeado a $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, empleando un conjunto de tres columnas con tamaños de poro nominal de 10^2 , 10^4 y 10^6 Å. El equipo se calibró utilizando como patrón poliestireno (PS) de polidispersidad estrecha, con pesos moleculares entre 580 y $5\cdot 10^6$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los pesos moleculares absolutos de los polímeros se estimaron por el principio de calibración universal^[9] utilizando los siguientes parámetros de Mark-Houwink: $K_{M-H} = 1.14\cdot 10^{-4}$, $9.44\cdot 10^{-5}$, $1.48\cdot 10^{-4}$, $5.18\cdot 10^{-5}$ y $1.67\cdot 10^{-5}$ $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$, y $\alpha_{M-H} = 0.716$, 0.719, 0.664, 0.720 y 0.740 para PS, PMMA, PBMA, PDMA, y PTRIS, respectivamente, tomados de la literatura.^[10-13]

III.III. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJOS

La espectroscopía de Infrarrojos (*InfraRed*, IR) es una herramienta fundamental para el análisis estructural, por lo que resulta de gran aplicación para la determinación de la composición de muestras poliméricas.^[14]

Las medidas realizadas en esta Tesis se llevaron a cabo mediante la técnica de espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (*Fourier Transform InfraRed*, FT-IR), que se caracteriza por someter a la muestra a una irradiación policromática procedente de la fuente IR, y después recoge la radiación transmitida como un interferograma al que se aplica la operación matemática de transformada de Fourier para obtener el espectro.^[15]

El espectrómetro empleado fue un *FT-IR Perkin-Elmer Spectrum-One*, provisto de un dispositivo de reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflection*, ATR), necesario para trabajar con las muestras poliméricas que nos ocupan.

Las muestras se colocaron en cubetas de cuarzo cilíndricas con camino óptico de 5 mm. Las condiciones para el registro de los espectros fueron: intervalo de números de onda, 700 – 7000 cm^{-1} ; resolución: 2 cm^{-1} ; número de barridos: variable dependiendo de la intensidad de las señales.

III.IV. POLIMERIZACIÓN POR LÁSER PULSADO

La Polimerización por Láser Pulsado (*Pulsed Laser Polymerization*, PLP), descrita originalmente por Genkin y Sokolov,^[16] y Alexandrov *et al.*^[17] en 1977, y desarrollada posteriormente por Olaj *et al.* a partir de 1987,^[18,19] consiste en la generación de radicales

mediante un fotoiniciador que es disociado por un pulso de láser corto ($\sim 10\text{ns}$), aplicado a intervalos de tiempo constantes. La propagación y terminación de la polimerización se producen entre dos pulsos consecutivos (lo que se conoce como periodo de oscuridad), dando lugar a una perfil de concentración de radicales quasi-estacionario, como el representado en la Figura A.3. El tiempo de crecimiento de la cadena de polímero está controlado directamente por el tiempo entre dos pulsos consecutivos.

El láser pulsado que se utilizó es un *Quanta-Ray Nd/YAG laser, Spectra Physics*, que trabaja a 355 nm. Las muestras se colocaron en cubetas ópticas de 5 mm de camino óptico, provistas de un sistema de control de temperatura, y fueron sometidas al láser pulsando durante un periodo de tiempo suficiente para alcanzar la conversión deseada en cada experimento, empleando un tiempo de repetición de pulso, t_0 , entre 0.1 y 0.3 s.

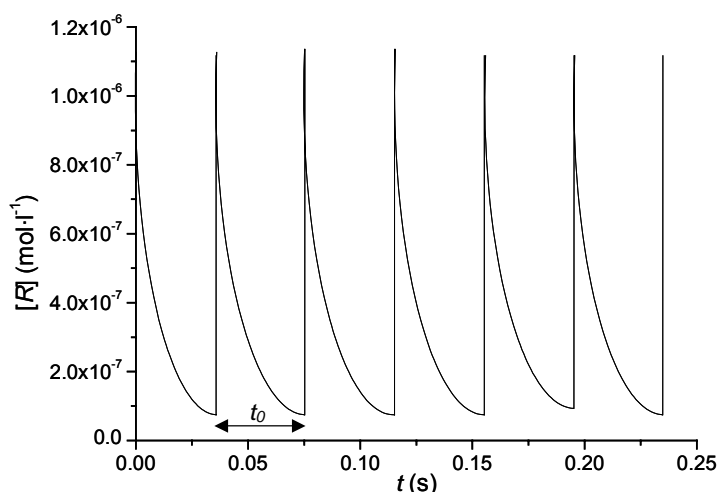


Figura A.3. Concentración de radicales en función del tiempo para un experimento de Polimerización por Láser Pulsado.

III.V. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carrington, A.; McLachlan, A. D. *Introduction to Magnetic Resonance*. Harper and Row: New York y J. Weatherhill Inc.: Tokyo, 1967.
- [2] Orton, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance*. Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1968.
- [3] Atherton, N. M. *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood: New York, 1993.
- [4] Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*. Academic Press: New York, 1978.
- [5] Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed. Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [6] Weil, J. A.; Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons Inc.: Hoboken (New Jersey), 2007.
- [7] Atherton, N. M. *Electron Spin Resonance, Theory and Applications*. Wiley-Interscience: New York, 1994.
- [8] Areizaga, J.; Cortázar, M. M.; Elorza, J. M.; Iruin, J. J. *Polímeros*. Síntesis: Madrid, 2002.
- [9] Benoit, H.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Decker, D.; Zilliox, J. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 63, 1507.
- [10] Hutchinson, R. A.; Beuermann, S.; Paquet, D. A. Jr.; McMinn, J. H. *Macromolecules* **1997**, 30, 3490.

- [11] Muratore, L. M.; Coote, M. L.; Davis, T. P. *Polymer* **2000**, *41*, 1441.
- [12] Beuermann, S.; Paquet, D. A., Jr.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4206.
- [13] Hutchinson, R. A.; McMinn, J. H.; Paquet, D. A. Jr.; Beuermann, S.; Jackson, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1103.
- [14] Koenig, J. L. *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*. Rapra Technology Ltd.: Shawbury, 2001.
- [15] Griffiths, P. R.; Haseth, J. A. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1986.
- [16] Genkin, V. N.; Sokolov, V. V. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1977**, *234* (1), 94.
- [17] Aleksandrov, A. P.; Genkin, V. N.; Kitai, M. S.; Smirnova, I. M.; Sokolov, V. V. *Kvantovaya Elektronika (Moscow)* **1977**, *4* (5), 976.
- [18] Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol. Chem.* **1987**, *188* (7), 1689.
- [19] Olaj, O. F.; Zifferer, G. *DECHEMA Monographien* **1995**, *131*, 579.

Anexo IV. Publicaciones

En este anexo se han incluido las publicaciones derivadas de la investigación realizada en esta Tesis Doctoral:

- *"Density Functional Theory Predictions of Isotropic Hyperfine Coupling Constants"*.
L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, C. Sieiro.
Journal of Physical Chemistry A, 109 (2005) 1114.
- *"Assignments of Hyperfine Splittings by DFT Methods of Radicals Containing ^{33}S ($I = 3/2$), ^{31}P ($I = 1/2$), and ^{29}Si ($I = 1/2$) Nuclei"*.
L. Hermosilla, P. Calle, C. Sieiro.
Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements, 180 (2005) 1421.
- *"Theoretical Isotropic Hyperfine Coupling Constants of Third Row Nuclei (^{29}Si , ^{31}P and ^{33}S)"*.
L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, C. Sieiro.
Journal of Physical Chemistry A, 109 (2005) 7626.
- *"Long-lived radicals in the post-polymerization of methacrylic monomers at low conversions"*.
N. García, P. Tiemblo, L. Hermosilla, C. Sieiro, J. Guzmán.
Macromolecules, 38 (2005) 7601.
- *"Density Functional Theory Study of ^{14}N Isotropic Hyperfine Coupling Constants of Organic Radicals"*.
L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, C. Sieiro.
Journal of Physical Chemistry A, 110 (2006) 13600.
- *"DFT study of the EPR spectral pattern of propagating methacrylic radicals"*.
L. Hermosilla, P. Calle, C. Sieiro, N. García, P. Tiemblo, J. Guzmán.
Chemical Physics, 340 (2007) 237.
- *"Persistent Radicals and Transfer Reactions in the Postpolymerization of Methyl Methacrylate"*.
N. García, P. Tiemblo, L. Hermosilla, P. Calle, C. Sieiro, J. Guzmán.
Macromolecules, 40 (2007) 8168.
- *"Modeling of cw-EPR Spectra of Propagating Radicals in Methacrylic Polymerization at Different Temperatures"*.
L. Hermosilla, C. Sieiro, P. Calle, M. Zerbetto, A. Polimeno.
Journal of Physical Chemistry B, 112 (2008) 11202.

Density Functional Theory Predictions of Isotropic Hyperfine Coupling Constants

L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, and C. Sieiro*

Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received: July 26, 2004; In Final Form: November 12, 2004

The reliability of density functional theory (DFT) in the determination of the isotropic hyperfine coupling constants (hfccs) of the ground electronic states of organic and inorganic radicals is examined. Predictions using several DFT methods and 6-31G*, TZVP, EPR-III and cc-pVQZ basis sets are made and compared to experimental values. The set of 75 radicals here studied was selected using a wide range of criteria. The systems studied are neutral, cationic, anionic; doublet, triplet, quartet; localized, and conjugated radicals, containing ^1H , ^9Be , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{33}S , and ^{35}Cl nuclei. The considered radicals provide 241 theoretical hfcc values, which are compared with 174 available experimental ones. The geometries of the studied systems are obtained by theoretical optimization using the same functional and basis set with which the hfccs were calculated. Regression analysis is used as a basic and appropriate methodology for this kind of comparative study. From this analysis, we conclude that DFT predictions of the hfccs are reliable for B3LYP/TZVP and B3LYP/EPR-III combinations. Both functional/basis set scheme are the more useful theoretical tools for predicting hfccs if compared to other much more expensive methods.

Introduction

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is the most important tool for the study of paramagnetic systems.¹ The interaction between magnetic nuclei and unpaired electrons is represented by the hyperfine tensor, which can be factored into both an isotropic (spherically symmetric) and anisotropic (dipolar) term. The isotropic term depends on the Fermi contact interaction of the unpaired electron with a determined nucleus. Therefore, it is a purely local property, that is, it is very sensitive to the spin density at the nucleus position. On the other hand, the anisotropic term can be obtained from the classical expression of two interacting magnetic dipoles, and its value mainly depends on the overall spin distribution. For this reason, the calculated values for anisotropic constants are rather less method-dependent than the isotropic ones, and often they reasonably agree with the experimental data. As a consequence, it will be much more difficult to compute the isotropic hyperfine coupling constant (hfcc) in quantitative agreement with the experimental data than the corresponding dipolar term. In fact, this magnetic molecular property is one of the most challenging tasks in computational chemistry.² In contrast, the anisotropic hyperfine tensor terms can usually be easily computed.^{2–4} The three main factors influencing the hfcc values are the radical geometry, the electron correlation and one-electron basis set.⁵

The assignment of the isotropic hfccs to different magnetic nuclei in each paramagnetic species is an important task for EPR spectroscopy. Moreover, EPR can help to characterize the structure of chemical species with unpaired electrons. For these systems, theoretical calculations provide very important source of information allowing to obtain both, the molecular geometry and the hfcc values. Many efforts have been devoted to the calculation of hyperfine couplings in order to carry out a correct assignment of the experimental data. Given its local character it constitutes a fair test for the quality of the wave function employed. For this reason it has received a great deal of attention

from theoretical chemists and EPR spectroscopists^{6a–m} for many years, in particular, from our laboratory.^{6n–s}

One concern which immediately arises is the adequacy of the standard quantum chemical calculations for the treatment of hfccs, in particular when a high accuracy is required and when the size of the system is considerably large. The spin densities have been commonly calculated by semiempirical methods, particularly Pople's INDO,⁷ due to the well-known deficiencies of ab initio Hartree–Fock (HF) methods.^{2,3,8–10} At present, post-HF methodologies, that is, correlated ab initio molecular orbital methods, such as multiconfiguration self-consistent field (MCSCF),¹¹ multireference configuration interaction (MRCI),¹² or coupled cluster (CC) techniques,¹³ are imperatively needed for an adequate description of the hyperfine structure of radicals. Moreover, extremely large basis sets are needed to obtain a good description of the spin densities at the nucleus. In the review of Chipman,¹⁴ a compilation of these methods is given. Malkin et al.¹⁵ and Huang et al.¹² include wide documentation of some of these methods as well as the comparison among them. For the above reasons, these calculations are highly demanding in computational time, and thus, restricting their application to very small radicals.

Density functional theory (DFT) methodology is a very promising alternative to post HF methods due to several features characterizing DFT. First, DFT methods partly include electron correlation through the exchange-correlation functional, leading to accurate values of spin densities with considerably lower computational time. Its favorable scaling, in comparison with correlated MO methods, allows one to obtain spin densities for much larger size radicals by using a much lesser expensive basis set. However, the bibliographic DFT data related to the calculation of radical spin densities show an important dispersion in the exchange functional, the correlation functional and basis sets employed. In addition to the previous reviews of Malkin et al.¹⁵ and Barone,^{8a} to our knowledge, the works of Batra et al.,¹⁶ Janoschek,¹⁷ Cohen et al.,¹⁸ Zakrassov et al.,¹⁹ and Nguyen

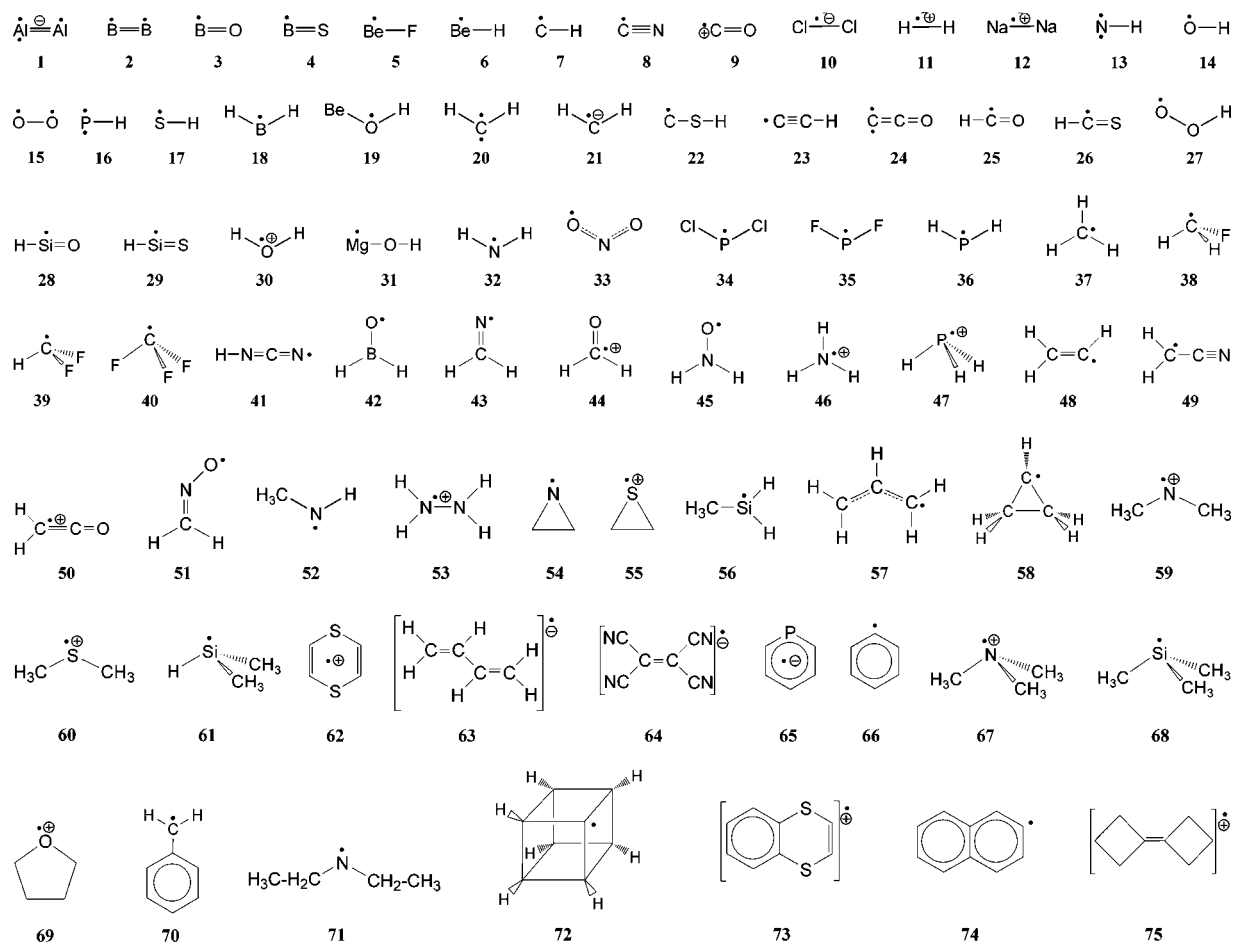


Figure 1. Geometrical structures of the selected radicals.

et al.²⁰ constitute the largest analysis in the comparison of experimental and DFT hyperfine data. Batra et al. analyze 17 radicals employing two hybrids functional namely BLYP and B3LYP with 6-31G* and 3-21G* basis sets and concluding that B3LYP/6-31G* with a geometrical optimization at either B3LYP/6-31G* or UHF/3-21G* is the best combination to obtain ¹H hyperfine coupling constants. For other nuclei, the authors indicate that a dependence with the functional used is noticeable although no detailed study were not carried out. In Janoschek's study, 20 radicals were analyzed using the very expensive cc-pVQZ Dunning's basis set. The main conclusion of this study is that B3LYP/cc-pVQZ calculations yield values closer to the experimental hfccs. However, the calculation time with this basis set is extremely high for medium size radicals and is forbidden for larger ones. In the work of Cohen et al., various functional and basis sets are tested. These authors studied 11 radicals analyzing only second-row nuclei. In the study of Zakrassov et al., only the *a*_{iso} of nitrogen nuclei is analyzed, for 16 large size nitroxide type radicals. They concluded that the B3LYP and B1LYP methods with a 6-31G(d) basis set can be used for the predictions of molecular magnetic properties. Finally, in the Nguyen's papers the hfccs of the ³¹P nucleus from a set of 35 radicals are analyzed by using the B3LYP hybrid functional with the DFT-optimized valence triple- ζ basis, TZVP, and some variants in which tight *s*-functions are added to the core orbital. The values obtained for the hfccs of ³¹P nucleus are reasonably accurate.

The aim of this paper is to investigate the performance of different DFT methods to predict, with a certain degree of accuracy, the isotropic hyperfine coupling constants of organic

and inorganic radicals containing nuclei of first, second and third row elements of the Periodic Table. We will use other results obtained at high-level ab initio calculations as a suitable reference. This goal will be basically performed using a statistical analysis by comparing the calculated hfccs with the experimental ones. However, no specific radical is discussed.

We have considered a set of 75 paramagnetic species with a wide variety of nuclei, electronic states, and total charge. The basic criteria in the selection of the studied radicals have been the number and variety of hfccs of nuclei included in each radical and its well-established assignment. The set studied comprises neutral, cationic, anionic; doublet, triplet, quartet; localized and conjugated radicals. The studied nuclei and the their corresponding nuclear spin (in parentheses) were: ¹H (*I* = 1/2), ⁹Be (*I* = 3/2), ¹¹B (*I* = 3/2), ¹³C (*I* = 1/2), ¹⁴N (*I* = 1), ¹⁷O (*I* = 5/2), ¹⁹F (*I* = 1/2), ²³Na (*I* = 3/2), ²⁵Mg (*I* = 5/2), ²⁷Al (*I* = 5/2), ²⁹Si (*I* = 1/2), ³¹P (*I* = 1/2), ³³S (*I* = 3/2), and ³⁵Cl (*I* = 3/2). The geometry of selected radicals are depicted in Figure 1, and ordered taking into account the number of nuclei that range from diatomic species up to the largest molecule, 75, [bicyclobutylidene (C₈H₁₂)], which has 20 nuclei. The first 17 diatomic species are ordered by alphabetical order and three, four, five, ... nuclei. Only for H₂⁺ and HNCN radicals the experimental hfccs are not known. However, both systems have been theoretically very well studied at the highest level; see ref 50 and ref 80, respectively. We have included both radicals due to their extraordinary interest from astrophysical and theoretical points of view. For some of the larger radicals only the ¹H hfccs are known experimentally and thus, the hfccs of other nuclei are theoretically predicted in this study.

Theoretical Approach

The isotropic hyperfine coupling constant for a nucleus N is given by

$$a_{\text{iso}}(N) = \frac{\mu_0}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N \langle S_z \rangle^{-1} \rho(N) \quad (1)$$

where μ_0 is the permeability of vacuum, g_e and g_N are the corresponding electronic and nuclear g factor; β_e is the Bohr magneton, β_N is the nuclear magneton of nucleus N ; $\langle S_z \rangle$ is the mean value of S_z in the current electronic state, and $\rho(N)$ is the Fermi contact integral for nucleus N whose value is given by the expression

$$\rho(N) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha\beta} \langle \phi_\mu(r_{kN}) | \delta(r_{kN}) | \phi_\nu(r_{kN}) \rangle \quad (2)$$

$P_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ is an element of the one-electron spin density matrix, ϕ denotes the atomic basis functions, and δ is the Dirac delta operator.

Substituting the corresponding constants in (1) the following conversion factors for the different nuclei is obtained (a_{iso} in Gauss):

$$a_{\text{iso}}(N) = 142.770 \langle S_z \rangle^{-1} g_N \rho(N) \quad (3)$$

In the above expression $\rho(N)$ is expressed in au. The value of $\langle S_z \rangle$ depends on the electronic states of the analyzed radicals: $1/2$, 1, $3/2$, etc., for doublet, triplet, quartet, etc., states.

In the work of Nguyen et al.,²⁰ the conversion values reported between $a_{\text{iso}}(N)$ in Gauss and $\rho(N)$ in au for nuclei ^1H , ^{13}C , ^{19}F , and ^{31}P (all of them with $I = 1/2$) and for doublet states ($S = 1/2$), are the correct ones. However, for nuclei ^{14}N ($I = 1$), ^{17}O ($I = 5/2$), ^{33}S ($I = 3/2$) and ^{35}Cl ($I = 3/2$) and also for doublets states, the reported conversion values [$a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 57.6\rho(^{14}\text{N})$, $a_{\text{iso}}(^{17}\text{O}) = -43.3\rho(^{17}\text{O})$, $a_{\text{iso}}(^{33}\text{S}) = 40.8\rho(^{33}\text{S})$, and $a_{\text{iso}}(^{35}\text{Cl}) = 52.1\rho(^{35}\text{Cl})$] are erroneous. The correct values are [$a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 115.3\rho(^{14}\text{N})$, $a_{\text{iso}}(^{17}\text{O}) = -216.3\rho(^{17}\text{O})$, $a_{\text{iso}}(^{33}\text{S}) = 119.7\rho(^{33}\text{S})$, and $a_{\text{iso}}(^{35}\text{Cl}) = 156.5\rho(^{35}\text{Cl})$]. These mistakes are probably due to an accidental confusion between electronic states (S) and nuclear spin (I).

Computational Details

As it is well-known, DFT methods tend to describe more accurately valence effects than core effects, thus leading to an underestimated spin polarization. Addition of some HF restores the equilibrium between different contributions thus leading to much more improved hfccs. For this reason, we focused our attention on the hybrid DFT methods. We have studied the performance of several DFT approaches, mainly B3LYP, B3P86, and B3PW91 hybrid methods. These are the methods most widely used for investigating neutral, cationic, and anionic paramagnetic species. B3LYP approach is a hybrid method including the Becke's three parameter exchange functional²¹ with the nonlocal correlation functional of Lee, Yang, and Parr.²² The other hybrid DFT methods, namely B3P86 and B3PW91, include the same exchange functional and a different correlation functional. In the first one, B3P86, the electron correlation is accounted for by means of the nonlocal functional proposed by Perdew and Wang,²³ while the second one, B3PW91, includes the Perdew's gradient-corrected functional.²⁴

Computations were performed using four basis sets of contracted Gaussian functions, namely 6-31G*,^{25,26} TZVP,²⁷ EPR-III,²⁸ and cc-pVQZ.^{29–31} The first of them, 6-31G*, is a

small basis sets with a quality double- ζ plus polarization and a contraction scheme for the first-row elements of (10s4p1d)/[3s2p1d]. TZVP is a DFT-optimized valence triple- ζ basis. EPR-III is larger, and it has been optimized for the computation of hyperfine coupling constants by DFT methods. EPR-III is a triple- ζ basis including diffuse functions, double d -polarizations, and a single set of f -polarization functions. Also in this case, the s -part is improved to better describe the nuclear region: (6,2)/[4,2] for H and (11,7,2,1)/[7,4,2,1] for B to F. Unfortunately, this basis set is only available for the first and second row elements and for this reason, it has not been used for calculating hfccs of radicals containing heavier atoms. The last basis sets used in this work, the Dunning's correlation-consistent polarized valence quadruple- ζ basis set, cc-pVQZ, is formed from a contraction of (27, 9, 3, 2, 1) to [5, 4, 3, 2, 1] for the second row. A set of six Cartesian Gaussian functions is used for 6-31G*, whereas the correlation-consistent basis sets employ pure angular momentum sets of five d and seven f functions.

We have also done a prospective analysis by using other hybrid functionals such as B1B96, B1LYP, MPW1PW91, G961LYP, BHandH, and BHandHLYP. The first one includes the Becke's one-parameter hybrid functional with Becke's 1996 correlation functional.³² The second one uses the previous exchange functional reported and the LYP correlation functional implemented by Adamo and Barone.³³ The third one is the functional proposed by Barone and Adamo using a modified one-parameter Perdew–Wang exchange and Perdew–Wang91 correlation functionals.³⁴ The fourth one uses exchange functional reported by Gill in 1996 and LYP correlation functional.³⁵ The fifth one is half-and-half functional, including HF and LSDA exchange functionals and Becke88³⁶ and LYP correlation functionals.²² For these latter functionals, the optimized geometries and hfcc were computed using the 6-31G* basis set.

In this study, we determined the hfccs for 75 radicals after optimizing their geometry for their ground states using different functionals and basis sets. Furthermore, many of these radicals, mainly the smaller ones, have been previously calculated with other theoretical calculations, thus permitting a productive comparison. Because of its extremely high computational cost for medium and large size radicals, we only used cc-pVQZ basis set for analyzing the behavior of the most popular B3LYP functional. Prospective analysis also carried out indicates that the other functionals (B3P86, PB3PW91) give rise to very similar optimized geometrical parameters. Thus, the following input scheme, B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ, was employed for radicals **1–63**, while the B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* (**64–73**) and B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G* (**74–75**) inputs were used for the others.

All computations were performed using Gaussian packages (G98 version A.7³⁷ and G03 version B6³⁸). Both packages were used indistinctly, but in the case of EPR-III basis sets, we used only G98-A7, due to anomalous results detected in the G03 suite for this basis set. The spin-unrestricted theory was employed. The effects of vibrational averaging on the calculated hfccs have not been considered in this study.

Results and Discussion

Geometries. In this investigation, the geometrical optimization of all the radicals (**1–75**) employing the three hybrid functionals (B3LYP, B3P86, B3PW91) and the (6-31G*, TZVP, EPR-III and cc-pVQZ) basis sets, was performed *self-consistently* within the same density functional framework as that in which the hyperfine coupling constants were calculated.

The optimized geometries of the radicals investigated do not differ dramatically from one method to another and from one

TABLE 1: Electronic Ground States and Total Energies (au) of the Studied Species at the (A) B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/TZVP/B3LYP/TZVP, (C) B3LYP/EPR-III/B3LYP/EPR-III and (D) B3LYP/cc-pVQZ/B3LYP/cc-pVQZ Theoretical Levels

no.	radical	state	A	B	C	D	no.	radical	state	A	B	C	D
1	Al ₂ ⁺	⁴ Σ _g ⁺	-484.829734	-484.862087		-484.883864	39	F ₂ CH	² A'	-238.305477	-238.416313	-238.435926	-238.433546
2	B ₂	³ Σ _g ⁺	-49.408478	-49.422466	-49.425872	-49.425595	40	F ₃ C	² A'	-337.551023	-337.698829	-337.730246	-337.726897
3	BO	² Σ ⁺	-100.024137	-100.063897	-100.073959	-100.074481	41	HNCN	² A''	-148.127242	-148.182946	-148.198195	-148.198398
4	BS	² Σ ⁺	-422.969846	-423.001999		-423.018180	42	H ₂ BO	² B ₂	-101.248878	-101.288724	-101.298229	-101.299442
5	BeF	² Σ ⁺	-114.610356	-114.646895	-114.668999	-114.672634	43	H ₂ CN	² B ₂	-93.982443	-94.017793	-94.026849	-94.027221
6	BeH	² Σ ⁺	-15.261042	-15.260682	-15.267150	-15.267604	44	H ₂ CO ⁺	² B ₂	-114.106614	-114.148519	-114.160113	-114.160749
7	CH	² Π	-38.479163	-38.495898	-38.499182	-38.499050	45	H ₂ NO	² A'	-131.082451	-131.145334	-131.158535	-131.157961
8	CN	² Σ ⁺	-92.711747	-92.744004	-92.752695	-92.752666	46	NH ₃ ⁺	² A ₂ '	-56.184377	-56.210911	-56.215321	-56.216905
9	CO ⁺	² Σ ⁺	-112.793565	-112.834407	-112.846307	-112.846407	47	PH ₃ ⁺	² A ₁	-342.780514	-342.808311		-342.823868
10	Cl ₂ ⁺	² Σ _u ⁺	-920.451905	-920.513474		-920.514484	48	CH ₂ CH	² A'	-77.901208	-77.933449	-77.941373	-77.941998
11	H ₂ ⁺	² Σ _g ⁺	-0.598151	-0.609489	-0.609888	-0.610513	49	H ₂ CCN	² B ₁	-132.094668	-132.142359	-132.155086	-132.155390
12	Na ₂ ⁺	² Σ _g ⁺	-324.397992	-324.417717		-324.436749	50	H ₂ CCO ⁺	² B ₁	-152.251902	-152.306771	-152.321712	-152.322110
13	NH	³ Σ ⁺	-55.219437	-55.243549	-55.231921	-55.247606	51	H ₂ CNO ⁺	² A'	-169.179622	-169.245157	-169.261843	-169.261876
14	OH	² Π	-75.723455	-75.766092	-75.761159	-75.772306	52	CH ₃ NH ^d	² A''	-95.190860	-95.229666	-95.239687	-95.240783
15	O ₂	³ Σ _g ⁺	-150.320042	-150.381179	-150.394540	-150.394138	53	NH ₂ NH ₂ ⁺ ^e	² B _{2g}	-111.576022	-111.624873	-111.635946	-111.638429
16	PH	³ Σ ⁺	-341.877168	-341.901417		-341.913641	54	C ₂ H ₄ N ^f	² B ₁	-133.268323	-133.314393	-133.327257	-133.328354
17	SH	² Π	-398.740028	-398.769329		-398.784583	55	C ₂ H ₄ S ⁺ ^g	² B ₁	-476.457345	-476.505759		-476.531643
18	BH ₂	² A ₁	-25.934712	-25.945008	-25.947519	-25.948170	56	CH ₃ SiH ₂ ^h	² A'	-330.558694	-330.597644		-330.616080
19	BeOH	² A'	-90.566760	-90.601642	-90.622329	-90.625036	57	CH ₂ CHCH ₂ ⁱ	² A ₂	-117.260354	-117.306857	-117.316815	-117.317759
20	CH ₂	³ B ₁	-39.150020	-39.168169	-39.171483	-39.171775	58	(CH ₂) ₂ CH ^j	² A'	-117.213456	-117.256569	-117.267149	-117.268646
21	CH ₂ ⁻	² B ₁	-39.128901	-39.183187	-39.198253	-39.187600	59	(CH ₃) ₂ N ^k	² B ₁	-134.509485	-134.558662	-134.571388	-134.573339
22	CSH	² A'	-436.734957	-436.777971		-436.800058	60	(CH ₃) ₂ S ⁺ ^l	² B ₁	-477.699102	-477.750127		-477.779255
23	C ₂ H	² Σ ⁺	-76.604282	-76.635494	-76.643235	-76.643103	61	(CH ₃) ₂ SiH ^m	² A'	-369.884861	-369.938835		-369.962138
24	C ₂ O	³ Σ ⁺	-151.257555	-151.313811	-151.329299	-151.328379	62	C ₄ H ₄ S ₂ ⁺ ⁿ	² B _{3u}	-950.899488	-950.991334		-951.047456
25	HCO	² A'	-113.850171	-113.897334	-113.909200	-113.908830	63	C ₄ H ₆ ⁻ ^o	² A _u	-155.940389	-156.021516	-156.045376	-156.039462
26	HCS	² A'	-436.804175	-436.843537		-436.864489	64	C ₆ N ₄ ⁻ ^p	² B _{2g}	-447.631188	-447.790487	-447.750474	-447.831036 ^q
27	HO	² A''	-150.899157	-150.968749	-150.983592	-150.982496	65	C ₃ H ₅ P ⁻ ^q	² B ₁	-534.856130	-534.955672		-534.991978 ^a
28	HSiO	² A'	-365.262583	-365.318261		-365.342540	66	C ₆ H ₅ ^r	² A ₁	-231.561282	-231.635693	-231.659666	-231.660334 ^a
29	HSiS	² A'	-688.250274	-688.296443		-688.325218	67	(CH ₃) ₃ N ⁺ ^s	² A ₁	-174.197430	-174.252830	-174.268280	-174.260229 ^a
30	H ₂ O ⁺	² B ₁	-75.958808	-75.997688	-76.004856	-76.005996	68	(CH ₃) ₃ Si ^t	² A'	-409.210970	-409.280122		-409.307583 ^a
31	MgOH	² Σ ⁺	-275.906991	-275.944627		-275.982914	69	C ₄ H ₈ O ⁺ ^u	² B	-232.118585	-232.193533	-232.215714	-232.218301 ^a
32	NH ₂	² B ₁	-55.872619	-55.902023	-55.888278	-55.908962	70	C ₆ H ₅ CH ₂ ^v	² B ₁	-270.915143	-271.006816	-271.030723	-271.031939 ^a
33	NO ₂	² A ₁	-205.072206	-205.153208	-205.175789	-205.173868	71	(CH ₃ CH ₂) ₂ N ^w	² A''	-213.143322	-213.217119	-213.237885	-213.224126 ^a
34	PCl ₂	² B ₁	-1261.758543	-1261.836796		-1261.889679	72	C ₈ H ₇ ^x	² A ₁	-308.785905	-308.875574	-308.902934	-308.904265 ^a
35	PF ₂	² B ₁	-541.040028	-541.156464		-541.200316	73	C ₈ H ₄ S ₂ ⁺ ^y	² B ₁	-1104.562405	-1104.699547		-1104.768839 ^a
36	PH ₂	² B ₁	-342.504214	-342.530996		-342.545639	74	C ₁₀ H ₇ ^z	² A'	-385.205128	-385.321738	-385.361943	-385.335675 ^b
37	CH ₃	² A ₂ '	-39.838292	-39.857211	-39.861205	-39.861983	75	C ₈ H ₁₂ ⁺ ^{aa}	² B _{1u}	-311.714166	-311.805550	-311.836113	-311.817279 ^b
38	FCH ₂	² A'	-139.064267	-139.129694	-139.142863	-139.141721							

^a B3LYP/cc-pVQZ/B3LYP/6-31G*. ^b B3LYP/cc-pVTZ/B3LYP/6-31G*. ^c Formaldiminoxyl. ^d Methylaminyl. ^e Hydrazine. ^f 1-Aziridinyl. ^g Thirane. ^h Methylsilyl. ⁱ Allyl. ^j Cyclopropyl. ^k Dimethylaminyl. ^l Methyl sulfide. ^m Dimethylsilyl. ⁿ 1,4-Dithiin. ^o Butadiene. ^p Tetracyanoethene. ^q Phosphabenzene. ^r Phenyl. ^s Trimethylamine. ^t Trimethylsilyl. ^u Tetrahydrofuran. ^v Benzyl. ^w Diethylaminyl. ^x Cubyl. ^y Benzo-1,4-dithiin. ^z 2-Naphthyl. ^{aa} Bicyclobutylidene.

basis set to another. Although geometry plays an important role in the calculation of hfccs, the selected radicals present well-defined geometries for the ground states. We have summarized in Table 1 the energies of the ground states of the 75 species using B3LYP method and with the four basis sets considered, as well as the corresponding electronic state and the empirical formula. To avoid any confusion among several isomers, the names of compounds **51**–**75**, are included. Table 1 shows that when the size of the basis set increases, the energy of the determined species is lower. However, the lowest energy does not always correspond to the Dunning's basis set, because Barone's basis set has a similar size.

Isotropic Hyperfine Coupling Constants. The calculated hfccs at the different levels of theory for B3LYP method with the four basis sets are summarized in Table 2, and in supplementary Tables 1 and 2, for B3P86 and B3PW91 respectively, with 6-31G*, TZVP, and EPR-III basis sets. In general, all DFT methods investigated yield values similar to the experimental ones for ¹H nuclei, whereas large differences for the second- and third row nuclei are found.

The hfccs (*a*_{iso}) given in Gauss are summarized in Table 2. For each radical, the nuclei are presented in the same order as the empirical formula of the radical (see Figure 1). For those species with nonequivalent atoms, additional information on that atom is included to identify it. Table 2 has 10 columns, the first one corresponds to the number of the radical, the second

one is the empirical formula, and the third one contains the nuclei with their isotopic mass. Five theoretical hfcc values appear in the column of theoretical *a*_{iso}. Four columns (A–D) contain the values obtained with the four basis sets considered (6-31G*, TZVP, EPR-III, and cc-pVQZ). The last column, theoretical *a*_{iso}, shows the corresponding values obtained at high level ab initio calculation from the bibliography using different methods (see top of Table 2). In the last column of Table 2, the experimental hfccs are given and their references are summarized. The sign of those *a*_{iso} is not determined when an experimental EPR spectrum is analyzed. The corresponding sign is assigned in agreement with high level theory. The sign obtained for the hfccs of ²⁹Si is an error in the version G03 of the Gaussian program; however, it is correct in the G98 version.

The values obtained with the larger basis set (cc-pVQZ) are poorer for several atoms as ¹¹B in radical **7**, ¹³C in radical **7**, ¹⁴N and ¹H in radical **13**, ¹⁷O in radicals **14**, **15**, and **25**, one of the ¹³C atoms in radicals **57** and **70**, and one of the ¹⁴N atoms in radical **71**. For some radicals, we do not obtain the same hfcc values using the same input scheme (contraction scheme and size basis sets) as Janoschek's paper,¹⁷ this disagreement being significant for radicals **15**, **24**, and **37**. On the other hand, the deficiency of very large basis sets in the obtention of accurate hfcc values has been already pointed out.¹³⁴ We think that large basis sets reproduce the valence electrons well; however, they can be deficient in the electron core representation. This last

TABLE 2: Theoretical Hyperfine Coupling Constants (G) of Studied Radicals at the (A) B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/TZVP/B3LYP/TZVP, (C) B3LYP/EPR-III/B3LYP/EPR-III, and (D) B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ Levels and (E) Other Theoretical Results

no.	radical	nuclei	a_{iso} (theoretical)					experimental		no.	radical	nuclei	a_{iso} (theoretical)					experimental	
			A	B	C	D	E	a_{iso}	ref				A	B	C	D	E	a_{iso}	ref
1	Al ₂ ⁻	⁷ Al	-11.6	-6.8		-12.5	-7.9 ^a	8.2	40	50	H ₂ CCO ⁺	¹ H	-21.7	-20.1	-20.6	-19.6	-20.1 ^{hh}	20.7-21.1	92
2	B ₂	¹¹ B	9.9	4.2	5.3	1.7	4.4 ^b	5.4	41		¹³ C _{CH₂}	33.2	21.0	23.1	15.7				
3	BO	¹¹ B	375.9	398.4	384.4	385.9	381.3 ^c	365.7	42		¹³ C _{CO}	-14.4	-19.7	-18.7	-18.7				
		¹⁷ O	-0.2	-4.1	-4.2	-4.6	-17.3 ^e	5.0	43		¹⁶ O	-6.9	-3.7	-5.4	-2.0				
4	BS	¹¹ B	289.6	304.8		293.7	291.5 ^c	284.0 (Ne)	44	51	H ₂ CNO	¹ H _{cis}	28.0	28.7	31.3	29.8	25.1 ⁱⁱ	26.2	93
								292.0 (Ar)			H _{trans}	5.8	7.1	7.4	7.0	2.6 ⁱⁱ	2.8	93	
		³³ S	0.4	1.5		1.0					¹³ C	24.7	32.5	31.9	32.9	37.5 ⁱⁱ			
5	BeF	⁹ Be	-111.0	-119.3	-108.0	-108.7	-100.2 ^d	104.9	45			¹⁴ N	30.1	29.4	29.6	27.6	28.4 ⁱⁱ	33.3	93
		¹⁹ F	71.1	84.8	92.0	91.4	70.7 ^d	81.7			¹⁷ O	-18.1	-14.1	-17.9	-9.8	-22.5 ⁱⁱ	~22.8	94	
6	BeH	⁹ Be	-74.3	-78.3	-72.6	-73.4	-67.9 ^d	71.1	6e, 46	52	CH ₃ NH	¹³ C	-10.9	-12.5	-11.6	-11.5	-12.3 ^{ij}		95
		¹ H	68.7	63.5	73.0	69.6	73.1 ^d	69.2			¹ H _{CH₃}	30.7	30.7	33.8	32.3	29.6 ^{ij}	34		
7	CH	¹³ C	16.8	14.8	19.0	9.0	20.0 ^e	16.8	48			¹⁴ N	13.6	9.2	11.3	6.8	7.8 ^{ij}	13	
		¹ H	-18.3	-17.1	-16.9	-16.0	-17.3 ^e	20.6			¹ H	-22.0	-21.3	-20.7	-19.7	-21.2 ^{ij}	22		
8	CN	¹³ C	183.9	214.6	207.7	201.6	205.2 ^c	209.8	49	53	NH ₂ NH ₂ ⁺	¹⁴ N	10.3	6.7	7.7	5.1		11.0	96
		¹⁴ N	-6.4	-7.5	-6.7	-7.7	-6.7 ^c	4.5			¹ H	-16.2	-15.7	-15.7	-15.0		10.4		
9	CO ⁺	¹³ C	495.3	587.8	569.3	566.5		561.3	43	54	C ₂ H ₄ N	¹³ C	-7.9	-9.0	-8.6	-8.4			
		¹⁷ O	11.1	10.2	9.9	9.5		6.6			¹ H	27.8	29.6	32.0	30.7		30.70	97	
10	Cl ₂ ⁻	³⁵ Cl	26.3	32.7		28.4	28.9 ^f	38.9	49			¹⁴ N	12.1	8.5	10.7	6.1		12.52	
							31.0 ^g			55	C ₂ H ₄ S ⁺	¹³ C	-2.4	-2.7		-2.6			
11	H ₂ ⁺	¹ H	347.2	320.7	346.2	328.5	323.7 ^h	333.7	50			¹ H	15.3	15.1		16.3		16.1	98
12	Na ₂ ⁺	²³ Na	112.1	150.1		169.4	142.7 ⁱ	157.0	51			³³ S	8.7	15.0		11.5			
13	NH	¹⁴ N	6.0	4.5	4.8	2.0	6.0 ^j	6.9	52	56	CH ₃ SiH ₂	¹³ C	5.9	6.5		6.9 ^{oo}			
		¹ H	-21.0	-20.5	-20.1	-18.9	-24.3 ^j	23.6			³ H	8.2	8.2		8.2 ^{oo}		7.98	99	
14	OH	¹⁷ O	-18.3	-8.6	-15.7	-1.5	-17.5 ^k	18.3	53			²⁹ Si	-150.5	-162.0		-160.7 ^{oo}	-184.2 ^{kk}	181.0	100
		¹ H	-24.4	-24.2	-23.4	-22.3	-24.5 ^k	25.5	54		² H	13.5	14.3		16.6 ^{oo}	6.0	11.82	99	
15	O ₂	¹⁷ O	-15.1	-10.3	-13.9	-5.8	-13.9 ^c	19.6	55	57	CH ₂ CHCH ₂	² ¹³ C _(CH₂)	28.2	17.0	18.3	13.2	18.6 ^c	21.9	14
16	PH	³¹ P	22.1	53.9		31.4	45.4 ^l	44.7	56			¹³ C _(CH)	-17.5	-16.3	-16.0	-14.9	-16.0 ^c	17.2	
		¹ H	-13.1	-11.0		-11.0	-17.6 ^l	17.4			² H _{trans}	-16.5	-14.8	-15.2	-14.6	-14.4 ^c	14.8		
17	SH	³³ S	7.6	15.6		8.9			57			² H _{cis}	-15.8	-14.0	-14.3	-13.8	-13.5 ^c	13.5	
		¹ H	-16.0	-14.0		-13.6	-13.6 ^c	23.2			¹ H _{CH}	5.0	4.3	4.4	4.5	4.2 ^c	4.2		
18	BH ₂	¹¹ B	145.0	130.7	127.0	123.8	119.89 ^m	127.7	58	58	(CH ₃) ₂ CH	² ¹³ C	-6.3	-7.2	-6.8	-6.8	-7.3 ^{ll}		
		¹ H	14.0	13.5	14.4	13.7	10.35 ^m	13.56			⁴ H	22.7	23.2	25.0	18.9	18.2 ^{ll}	23.5	100	
19	BeOH	⁹ Be	-103.6	-109.0	-98.3	-98.7	-93.5 ⁿ	94.20	59			¹³ C _{CH}	108.8	95.5	93.6	87.7	116.9 ^{ll}	95.9	
		¹⁷ O	-15.7	-21.9	-20.1	-20.0	-18.5 ⁿ				¹ H _α	-6.0	-5.0	-5.3	-5.0	-5.7 ^{ll}	6.7		
		¹ H	1.5	2.7	1.6	1.4	2.5 ⁿ	<1.8		59	(CH ₃) ₂ N	¹³ C	-10.3	-11.9	-11.2	-11.9			
20	CH ₂	¹³ C	95.5	82.4	82.1	75.2	84.1 ^o					¹ H	25.7	25.6	27.9	26.6		27.36	101
		¹ H	-5.2	-4.8	-4.5	-4.3	-7.9 ^o	7.2	2a		¹⁴ N	15.9	10.6	12.5	8.2		14.78		
21	CH ₂ ⁻	¹³ C	33.0	20.7	29.4	16.0	27.1 ^p	21.0	58	60	(CH ₃) ₂ S ⁺	¹³ C	-4.5	-5.6		-4.7			
		¹ H	-16.9	-14.8	-13.7	-14.0	-16.6 ^p	-16.0			¹ H _(av)	21.2	21.2		22.1		20.4	98	
22	CSH	¹³ C	21.7	16.6		10.9	17.5 ^q	17.09	60			³³ S	12.4	18.5		14.6			
		³³ S	13.9	12.5		13.5	13.7 ^q			61	(CH ₃) ₂ SiH	¹³ C	8.2	9.1		9.0			
		¹ H	97.9	92.0		95.5	89.0 ^q	103.7			¹ H _(av)	7.4	7.3		7.6		7.19	99	
23	C ₂ H	¹³ C	348.2	390.7	378.7	374.3	375.6 ^c	362.0	14			²⁹ Si	-147.4	-161.1		-157.3		183.0	
		¹³ C _(H)	72.9	82.9	81.2	83.5	80.7 ^c	76.0			¹ H _α	17.2	18.3		19.1		16.99		
		¹ H	21.7	19.2	19.7	18.8	18.8 ^c	18.0			¹³ C	2.3	-0.2		-0.5				
24	C ₂ O	¹³ C	16.7	12.0	14.2	8.1	14.2 ^c	15.7	61	62	C ₄ H ₄ S ₂ ⁺	¹ H	-3.3	-2.9		-2.9		2.82	102
		¹³ C _(O)	-2.7	-8.5	-7.1	-8.1	-6.9 ^c	10.7			³³ S	6.2	7.9		7.2		9.84		
25	HCO	¹⁷ O	-7.8	-5.1	-6.7	-3.2			62	63	C ₄ H ₆ ⁻	² ¹³ C _{CH₂}	19.3	9.5	8.0	7.2	8.5 ^{mm}		
		¹ H _α	129.3	124.5	135.4	136.8	122.4 ^q	138.8			² ¹³ C _{CH}	-0.5	-2.6	-1.0	-3.0	-2.9 ^{mm}			
		¹³ C	152.2	142.7	138.5	129.6	134.7 ^q	126.3	63		⁴ H	-11.5	-9.7	-8.2	-9.0	7.0 ^{mm}	7.62	103	
								134.7	64		² H	-2.7	-2.6	-2.5	-2.4	-0.6 ^{mm}	2.79		
								130.2	65	64	C ₆ N ₄ ⁻	² ¹³ C	11.2	5.1	6.0	3.4 ^{oo}			
		¹⁷ O	-11.6	-10.5	-12.5	-8.1	-9.9 ^q	-15.1	66		⁴ ¹³ C _{CN}	-8.3	-9.7	-9.2	-8.9 ^{oo}		9.45		
26	HCS	¹ H	45.7	45.6		45.1	41.8 ^r	45.5	67, 68		¹⁴ N	2.0	1.1	1.5	0.8 ^{oo}		1.57	104	
		¹³ C	117.2	110.1		100.8	93.3 ^r			65	C ₅ H ₃ P ⁻	² ¹³ C _o	7.7	3.1		2.8 ^{oo}			
		³³ S	5.0	6.5		5.2	8.8 ^r				² ¹³ C _m	-6.7	-6.3		-5.8 ^{oo}				
27	HOO	¹ H	-9.3	-9.1	-9.1	-8.7	-10.42 ^s	9.78	67, 68			¹³ C _p	16.7	9.3		7.2 ^{oo}		12.0	105
		¹⁷ O _(HO)	-18.1	-12.0	-17.4	-6.1	-21.9 ^s				² H _o	-5.1	-4.1		-4.1 ^{oo}		3.7		
		¹⁷ O	-11.2	-8.2	-9.1	-5.7	-12.1 ^s				² H _m	0.9	0.5		0.6 ^{oo}		<1		
28	HSiO	¹ H	154.1	149.5		153.1													

TABLE 2 (Continued)

no.	radical	nuclei	$a_{\text{iso}}(\text{theoretical})$					experimental		no.	radical	nuclei	$a_{\text{iso}}(\text{theoretical})$					experimental	
			A	B	C	D	E	a_{iso}	ref				A	B	C	D	E	a_{iso}	ref
35	PF ₂	³¹ P	72.2	96.2		72.1	89.24 ^y	84.8	76			² H	-1.1	-1.1	-1.1	-1.1 ^{oo}			
		¹⁹ F	47.0	29.5		19.6	32.8 ^y	32.6				¹⁷ O	-25.3	-16.3	-20.9	-11.3 ^{oo}			
36	PH ₂	³¹ P	45.0	74.7		60.4	74.9 ^c	77.4	77	70	C ₆ H ₅ CH ₂	¹³ C ₁	-14.4	-14.1	-13.7	-13.2 ^{oo}	-13.7 ^c	14.45	109
		¹ H	-15.4	-13.3		-12.9	-17.2 ^c	17.5				¹³ C _o	11.6	7.4	7.7	6.5 ^{oo}			
37	CH ₃	¹³ C	44.4	27.0	28.6	19.9	29.2 ^c	27.0	78			¹³ C _m	-8.2	-7.0	-7.0	-6.8 ^{oo}			
		¹ H	-25.3	-22.7	-23.0	-21.9	-21.8 ^c	25.0				¹³ C _p	12.3	7.7	8.2	6.7 ^{oo}			
38	FCH ₂	¹⁹ F	73.2	51.3	52.1	44.7	64.7 ^b	64.3	79			¹ H _o	-6.0	-5.4	-5.5	-5.7 ^{oo}	-5.24 ^c	5.15	110
		¹³ C	62.3	50.9	56.4	40.0	54.2 ^y	54.8				¹ H _m	2.6	2.3	2.3	2.7 ^{oo}	2.22 ^c	1.79	110
		¹ H	-16.7	-18.3	-19.0	-17.7	-21.5 ^y	21.1				¹ H _p	-6.8	-6.2	-6.5	-6.5 ^{oo}	-6.15 ^c	6.18	110
39	F ₂ CH	¹⁹ F	71.8	72.9	77.2	62.4	86.5 ^y	84.2	79			¹³ C _{CH₂}	32.0	19.0	20.4	15.1 ^{oo}	20.9 ^c	24.45	109
		¹³ C	152.8	146.8	143.4	137.6	147.4 ^y	148.8		71	(CH ₃ CH ₂) ₂ N	¹ H _{CH₂}	-18.3	-16.2	-16.6	-16.0 ^{oo}	-15.75 ^c	16.30	110
		¹ H	22.7	21.6	23.8	23.1	18.2 ^y	22.2				¹³ C _{CH₃}	-9.8	-11.4	-10.7	-10.0 ^{oo}			
40	F ₃ C	¹⁹ F	133.9	133.4	138.3	125.6	151.1 ^y	142.4	79			⁶ H	-0.7	-0.6	-0.7	-0.7 ^{oo}			
		¹³ C	258.9	274.0	264.5	261.3	266.7 ^y	271.6				¹³ C _{CH₂}	-0.5	-0.8	-0.8	-0.7 ^{oo}			
41	HNCN	¹ H	-16.8	-16.3	-16.0	-15.2	-18.20 ^c					⁴ H	37.8	37.0	41.0	36.8 ^{oo}		36.9	101
		¹⁴ N _(HN)	9.8	6.6	7.8	4.9	8.92 ^c					¹⁴ N	14.8	10.4	12.2	6.9 ^{oo}		14.3	
		¹³ C	-20.0	-21.2	-20.7	-19.1	-25.00 ^c					¹³ C _α	88.0	88.1	85.7	82.1 ^{oo}			
		¹⁴ N _(CN)	6.3	3.3	4.6	1.8	4.64 ^c					³ 1 ³ C _β	-5.4	-5.7	-5.0	-5.4 ^{oo}			
42	H ₂ BO	¹ H	111.9	114.3	126.6	121.2	71.8 ^{aa}	130.0	81			³ 1 ³ C _γ	9.7	11.0	10.8	10.6 ^{oo}			
		¹¹ B	-26.4	-27.8	-26.5	-26.4	-19.3 ^{aa}	30.0				¹³ C _δ	5.3	7.3	7.2	7.4 ^{oo}			
		¹⁷ O	-19.0	-9.7	-14.6	-3.8	-19.3 ^{aa}					³ 1 ³ H _β	7.4	7.0	7.9	7.6 ^{oo}		8.2	111
43	H ₂ CN	¹ H	78.4	77.5	84.8	81.3	74.2 ^{bb}	83.2	82			³ 1 ³ H _γ	11.7	11.4	12.7	12.0 ^{oo}		12.4	
		¹³ C	-23.6	-25.7	-24.5	-24.4	27.8 ^{bb}	28.9				¹ H _δ	5.7	5.8	6.3	6.1 ^{oo}		6.3	
		¹⁴ N	10.0	6.2	8.2	8.1	9.2 ^{bb}	9.2		73	C ₆ H ₆ S ₂ ⁺	¹³ C _{2,3}	2.7	0.5		-0.4 ^{oo}			
44	H ₂ CO ⁺	¹ H	118.0	120.0	131.3	125.9	134.2 ^{cc}	132.74	83			¹³ C _{5,8}	-1.6	-1.6		-1.1 ^{oo}			
		¹³ C	-30.1	-35.1	-33.5	-33.2	-34.6 ^{cc}	38.89				¹³ C _{6,7}	1.6	0.5		0.4 ^{oo}			
		¹⁷ O	-21.4	-9.8	-15.4	-3.5	-14.5 ^{cc}					¹³ C _{9,10}	2.2	-0.1		-0.8 ^{oo}			
45	H ₂ NO	¹ H	-5.9	-13.0	-14.3	-10.7	-10.9 ^{dd}	10.53	84			¹ H _{2,3}	-3.4	-3.1		-2.9 ^{oo}		3.32	102
		¹⁴ N	12.8	5.2	5.5	5.4	10.10 ^{dd}	9.67				¹ H _{5,8}	0.1	0.0		-0.3 ^{oo}		0.20	
		¹⁷ O	-18.1	-12.9	-17.2	-8.3	-27.00 ^{dd}					¹ H _{6,7}	-1.3	-1.1		-1.3 ^{oo}		1.06	
46	NH ₃ ⁺	¹⁴ N	18.7	13.3	14.8	9.9	18.2 ^{ee}	19.6	85, 86			³² S _{1,4}	5.8	7.6		6.4 ^{oo}		9.35	
		¹ H	-27.1	-27.1	-26.9	-25.5	-26.0 ^{ee}	27.4		74	C ₁₀ H ₇	¹³ C ₁	1.2	4.9	5.1	5.8 ^{pp}			
47	PH ₃ ⁺	³¹ P	349.7	383.4		367.2	427.7 ^{ff}	419.6	87			¹³ C ₂	135.8	135.5	132.4	124.1 ^{pp}			
		¹ H	3.7	5.0		5.5	<2.1					¹³ C ₃	2.8	5.8	5.9	6.2 ^{pp}			
48	CH ₂ CH	¹³ C _(CH₂)	-7.0	-5.3	-4.9	-4.0	-5.71 ^{gg}	8.55	78, 88–90			¹³ C ₄	15.1	16.9	18.2	15.7 ^{oo}			
		¹ H _{cis}	59.9	59.7	65.0	62.2	51.81 ^{gg}	68.5				¹³ C _{others}	<1.7	<1.5	<1.4	<1.5 ^{pp}			
		¹ H _{trans}	36.5	38.2	41.7	39.9	29.79 ^{gg}	34.2				¹³ C ₉	16.8	18.7	18.2	17.2 ^{pp}			
		¹³ C	121.9	109.6	107.7	101.5	124.32 ^{gg}	107.6				¹³ C ₁₀	-2.3	-2.1	-2.1	-1.7 ^{pp}			
		¹ H _(CH)	15.1	15.1	17.1	16.3	10.88 ^{gg}	13.3				¹ H ₃	15.4	15.9	17.2	15.3 ^{pp}		15.7 ^{qq}	112
49	H ₂ CCN	¹ H	-22.1	-20.0	-20.5	-19.5		20.98	91			¹ H ₁	19.6	20.1	21.8	19.5 ^{pp}		19.7 ^{qq}	
		¹³ C _(CH₂)	31.8	22.4	23.9	16.8						¹ H ₄	5.6	5.3	5.9	5.4 ^{pp}		5.8	
		¹³ C _(CN)	-20.0	-21.9	-20.9	-19.5						¹ H _{others}	<0.6	<0.7	<0.7	<0.6 ^{pp}			
		¹⁴ N	4.8	2.7	3.5	1.5		3.51		75	C ₈ H ₁₂ ⁺	² 1 ³ C _α	15.8	7.3	8.3	2.2 ^{pp}			
												⁴ 1 ³ C _β	-4.9	-5.7	-5.2	-5.2 ^{pp}			
												² 1 ³ C _γ	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2 ^{pp}			
												⁸ 1 ³ H _β	28.3	28.8	31.3	28.5 ^{pp}	27.6 ^{mm}	26.2	113
												⁴ 1 ³ H _γ	2.1	2.4	2.6	2.3 ^{pp}	3.4 ^{mm}	2.7	

^a HFSDCI (Contracted)/aug-cc-pVTZ at $r_e = 2.589 \text{ \AA}$.⁴⁰ ^b MCSCF–RU at experimental geometry (3.005 au).¹¹⁴ ^c B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ.¹⁷ ^d FCI/4321 at experimental geometry (2.538 au).¹¹⁵ ^e B3LYP/augTZ2P' at $r_e = 1.122 \text{ \AA}$.¹¹⁶ ^f Reference 17 at $r_e = 2.717 \text{ \AA}$. ^g Reference 17 at $r_e = 2.630 \text{ \AA}$. ^h SAC-CI.¹³² with [3,1] Dunning's basis.¹³³ ⁱ CISD.¹²¹ ^j MRSCF–RU with vibrationally averaged values of a_{iso} .¹¹⁴ ^k UCCD(ST) using the experimental geometry.⁸⁸ ^l UQCISD/6-311+G(2df,p)//UQCISD/6-311G(d,p).⁵ ^m Reference 120. ⁿ CCSD(T).¹¹⁸ ^o SD-CI level. The (10s, 5p, 1d/8s, 1p) [8s, 4p, 1d/6s, 1p] was used.^{2a} The geometry of ref 119 was employed. ^p GC–LSDA.¹⁰⁷ ^q B3LYP/6-311++G**//MP2/6-311++G**.¹²⁴ ^r CCSD(T)/ucsp6-311++G(3df,3pd)//CCSD(T)/cc-pVQZ.¹²³ ^s CCSD(T)/TZ2P.¹²² ^t CISD.^{2a} ^u Reference 122. ^v MRSDCI.¹²¹ ^w Reference 125. ^x UQCISD/6-311+G(2df,p)//UQCISD/6-311G(d,p).¹²⁹ ^y QCISD(T)/TZP//UMP2/TZVP.¹³⁸ ^z Reference 80. ^{aa} SD-CI. The (10s, 5p, 1d/8s, 1p) primitive basis was used.^{2a} The optimal geometry of ref 130 was employed. ^{bb} MRD-CI/B_K//MCSCF-ACPF.¹²⁷ ^{cc} PBE0 model.¹²⁶ ^{dd} QCISD(T).⁸⁴ ^{ee} Reference 107. ^{ff} UQCISD(T)/6-311+G(2df,p)//UQCISD/6-311G(d,p).⁵ ^{gg} CCSD(T).¹¹⁶ ^{hh} MP2(FC)/6-311G(d,p)//UMP2(FULL)/6-311G(d,p).¹²⁸ ⁱⁱ UQCISD(T)/[7421/521]/UQCISD/6-311+G(2df, p).⁹⁴ ^{jj} SAC–CI/STO_p(GTO).¹³⁴ ^{kk} UHF/TZP.¹³⁶ ^{ll} UMP2/DZP//UMP/DZP. ¹²⁹ ^{mm} UHF with (10s,6p)[5s,4p] basis set for C and (5s)[3s] for H.¹³⁷ ⁿⁿ B3LYP/6-311G**/B3LYP/6-31G*.¹³¹ ^{oo} B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G*. ^{pp} B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G*. ^{qq} The assignment of the experimental hfccs of protons 1 and 3 of radical **74** has been exchange taking into account the present theoretical calculation.

point is essential in the calculation of the Fermi contact term. An additional *s*-tight function to any standard basis brings about a small improvement of the hfccs due to the best representation of the atomic core.

Regression Analysis. Regression analysis of the calculated hfccs is summarized in Table 3. Several points must be taken into account when the data of Table 3 and supplementary Tables 1 and 2 are analyzed. It is important to bear in mind the strong dependence of the various error analysis terms on the nature of the data set. As was pointed by Cramer et al.³⁹ the errors are larger for nuclei which the hfccs span a much larger range than for any other nuclei with a shorter hfccs range. Although the error expressed in a percentage basis could be coherent and

intuitive, however this procedure gives rise to serious difficulties with hfccs that are very small or near to zero.

For this reason, we have chosen the regression analysis as the most simple and useful methodology to compare large set of calculated hfccs with their corresponding experimental hfcc data. Moreover, it is important to consider that the regression analysis indicates more about the coherence of predicted hfccs than about their accuracy. For the theoreticians, the main objective is to obtain a quantitative agreement between calculated and experimental data. It will be a proof of the quality of the employed wave functions and of the correct physical description of the studied system. For EPR experimentalists, however, it is of basic importance to carry out a correct

TABLE 3: Regression Analysis for Predictions of hfccs (G)

calculation scheme	<i>N</i>	<i>R</i> ²	slope	intercept	MAD ^a	range
All Nuclei ^b						
B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*	174	0.9907	0.922	1.55	6.43	559.7
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	174	0.9952	1.004	−1.66	4.72	559.7
B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP	174	0.9952	1.005	−1.66	4.66	559.7
B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III	127	0.9988	1.023	−0.90	3.02	559.7
B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ	174	0.9954	0.980	−2.46	5.41	559.7
B3P86/6-31G*/B3P86/6-31G*	174	0.9908	0.906	0.99	6.92	559.7
B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*	174	0.9948	0.985	−2.67	5.45	559.7
B3P86/EPR-III//B3P86/EPR-III	127	0.9982	0.998	−1.77	5.77	559.7
B3PW91/6-31G*/B3PW91/6-31G*	174	0.9899	0.904	1.26	7.21	559.7
B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*	174	0.9947	0.984	−2.96	5.75	559.7
B3PW91/EPR-III//B3PW91/EPR-III	127	0.9976	1.001	−1.83	3.91	559.7
First Row (¹ H)						
B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*	87	0.9982	0.977	1.00	2.30	333.5
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	87	0.9983	0.933	0.57	2.77	333.5
B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP	87	0.9985	0.935	0.87	2.43	333.5
B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III	63	0.9985	1.025	0.18	2.17	333.5
B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ	87	0.9970	0.982	0.16	2.05	333.5
B3P86/6-31G*/B3P86/6-31G*	87	0.9952	0.955	0.45	3.04	333.5
B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*	87	0.9973	0.898	0.87	3.48	333.5
B3P86/EPR-III//B3P86/EPR-III	63	0.9981	0.995	0.37	2.10	333.5
B3PW91/6-31G*/B3PW91/6-31G*	87	0.9945	0.958	0.69	3.28	333.5
B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*	87	0.9968	0.903	0.82	3.36	333.5
B3PW91/EPR-III//B3PW91/EPR-III	63	0.9978	0.998	0.69	2.39	333.5
Second Row (⁹ Be, ¹¹ B, ¹³ C, ¹⁴ N, ¹⁷ O, ¹⁹ F)						
B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*	69	0.9947	0.950	3.58	6.67	559.7
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	69	0.9987	1.062	−3.66	5.56	559.7
B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP	69	0.9988	1.066	−4.14	4.66	559.7
B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III	64	0.9990	1.026	−2.17	3.82	559.7
B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ	69	0.9980	1.028	−6.51	6.97	559.7
B3P86/6-31G*/B3P86/6-31G*	69	0.9954	0.937	2.21	6.44	559.7
B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*	69	0.9976	1.044	−6.01	7.13	559.7
B3P86/EPR-III//B3P86/EPR-III	64	0.9984	1.005	−4.02	5.12	559.7
B3PW91/6-31G*/B3PW91/6-31G*	69	0.9955	0.936	2.62	6.34	559.7
B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*	69	0.9980	1.046	−6.70	6.95	559.7
B3PW91/EPR-III//B3PW91/EPR-III	64	0.9985	1.006	−3.99	4.85	559.7
Third Row (²³ Na, ²⁵ Mg, ²⁷ Al, ²⁹ Si, ³¹ P, ³³ S, ³⁵ Cl)						
B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*	18	0.9939	0.821	−5.38	25.38	419.2
B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*	18	0.9931	0.888	3.89	11.39	419.2
B3LYP/TZVP//B3LYP/TZVP	18	0.9945	0.881	4.67	11.13	419.2
B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ	18	0.9945	0.876	0.31	15.22	419.2
B3P86/6-31G*/B3P86/6-31G*	18	0.9926	0.817	−7.19	27.89	419.2
B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*	18	0.9940	0.891	2.15	12.03	419.2
B3PW91/6-31G*/B3PW91/6-31G*	18	0.9909	0.812	−7.80	29.32	419.2
B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*	18	0.9958	0.886	0.51	12.76	419.2

^a MAD (mean absolute deviation), defined as $(1/N)\sum_i |a_{\text{iso}}(\text{calcd}) - a_{\text{iso}}(\text{expt})|$. ^b In the case of the EPR-III basis set, only ¹H, ⁹Be, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁷O, and ¹⁹F nuclei have been parametrized.

assignment of the measured magnetic parameters, irrespective of the quantitative agreement between calculated and experimental values. In this sense, a regression analysis will permit us to discern which is the best combination of functionals and basis sets between a wide variety of possible ones. This will avoid the indiscriminate use of a nonadequate theoretical methodology for this task and a very probable erroneous assignment of the measured hfccs.

For comparison sake, we consider this regression analysis divided in three parts. In the first one, we consider all the nuclei for all the calculations that were carried out. Then, we consider only the proton nuclei (¹H), the second row nuclei (Be, B, C, N, O, and F) and finally the third row nuclei (Mg, Al, Si, P, S, and Cl). The main results of this regression analysis can be seen in Table 3. In Figures 2–5, we depicted only the linear regression representing the calculated $a_{\text{iso}}(\text{G})$ vs experimental $a_{\text{iso}}(\text{G})$ for B3LYP functional with the four different basis sets considered, 6-31G*, TZVP, EPR-III, and cc-pVQZ. We note that Figure 5 includes B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G* for **64–73** radicals and B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G* for **74**

and **75** radicals. In each figure, we represent the points for the corresponding hfcc values, the bisectrice (dotted line) and the slope of linear regression (solid line). Moreover, to clarify the above representation, we enclose an amplified area ranging from 0 to 50 G, in which many data are included. The complete results of linear regression analysis for all functional/basis set combinations here considered are given in Table 3. This table contains four well-defined parts, corresponding to the regression analysis of all nuclei, the proton, second row nuclei, and third row nuclei, respectively. The first column shows the calculation scheme, the second one gives the number of points (*N*) considered for the regression analysis, and the rest of the columns correspond to the results of this analysis: correlation coefficient (*R*²), slope, intercept, mean absolute deviation (MAD), and data range. The MAD only considers the absolute value, so that all deviations are converted to positive numbers, added, and then averaged. We have defined the employed MAD for our calculations in the bottom of Table 3.

In general, all DFT methods investigated yield hfccs close to experimental values. For all nuclei the numbers of hfcc values

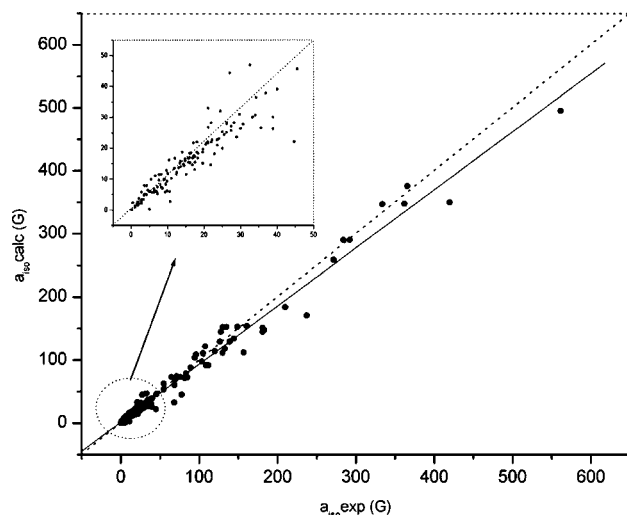


Figure 2. Linear regression representing the predicted hfccs for all nuclei subset with B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*. The inset expands the region from 0 to 50 G.

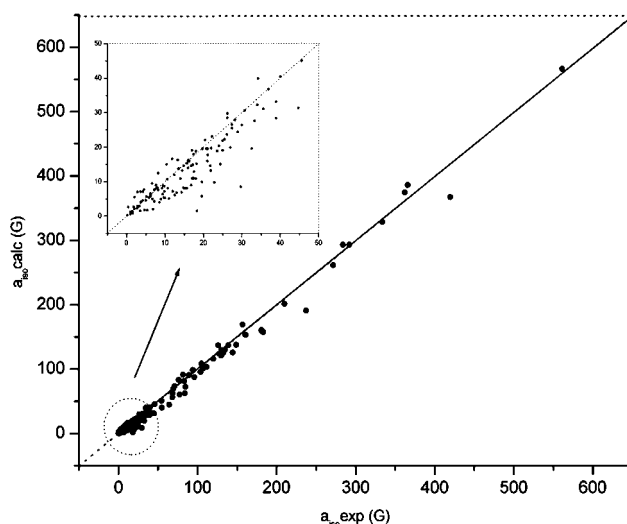


Figure 3. Linear regression representing the predicted hfccs for all nuclei subset with B3LYP/TZVP/B3LYP/TZVP. The inset expands the region from 0 to 50 G.

are 174 excepting for EPR-III basis sets, because this basis did not include atoms of the second row. All the R^2 values are higher than 0.99. When the regression analysis is only performed for protons, the number of points for statistics is reduced by half and this reduction also occurs when the analysis is carried out on the second row. The third row of nuclei only contributes with 18 values for the regression analysis.

From the analysis of Table 3 several points should be singled out for comments:

(a) Considering all nuclei, the slopes are close to 1.0 excepting the case of B3LYP, B3P86 and B3PW91 functionals with the small basis set 6-31G*, where the slopes are, however, higher than 0.90. This slope improves a great amount when TZPV basis sets are used. We can also conclude that the optimization of the geometry is less important, because the difference between B3LYP/TZPV//B3LYP/6-31G* and B3LYP/TZPV//B3LYP/TZPV is very small in the slope, intercept, and MAD. For this reason, we have not optimized the geometries with TZPV basis set for the other two functionals (B3P86 and B3PW91). The best values are obtained using the EPR-III basis set for the three functionals. The slopes obtained are very close to one, the

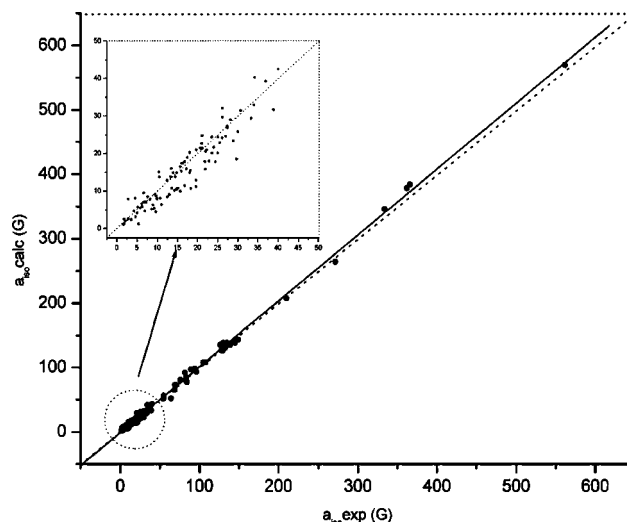


Figure 4. Linear regression representing the predicted hfccs for proton (^1H) and the second row nuclei subsets with B3LYP/EPR-III/B3LYP/EPR-III. The inset expands the region from 0 to 50 G.

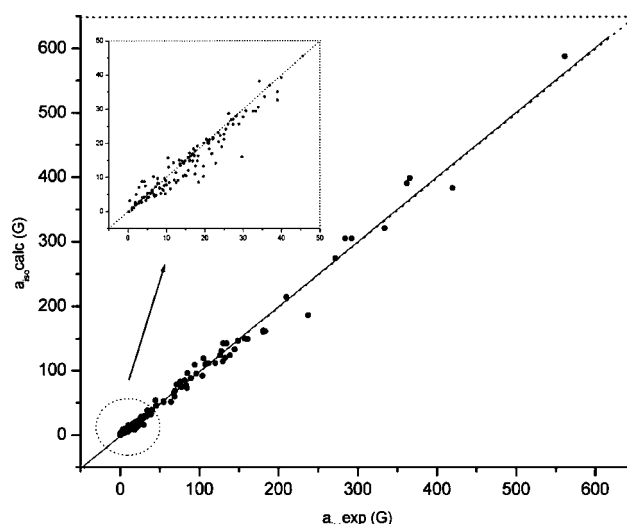


Figure 5. Linear regression representing the predicted hfccs for all nuclei subset with B3LYP/cc-pVQZ/B3LYP/cc-pVQZ. The inset expands the region from 0 to 50 G.

intercept is near to zero, and the MAD is smaller. Because the range of the compared hfccs is very wide, 559.7 G, the results for this basis set can be considered to be excellent.

(b) For protons, the regression analysis indicates that the calculated hfccs are fitted better than when all nuclei are considered. The number of computed ^1H hfccs (87 values) is a half than those here considered (174 values) and for EPR-III basis set only 63 values are obtained. The correlation coefficients are higher than 0.995 and the slopes improve in each case except for TZVP results. The improvement is particularly notable in the intercept with values lower than 1.00 and MAD lower than 3.5 G. The above conclusions for all nuclei are very similar in this case. The range is also notably wide (333.5 G).

(c) For the second row, the number of values is less than the half of values for all nuclei (69 and 64 for EPR-III), and the regression analysis fits well. Although the intercept and the MAD present higher values, the range is the same for all nuclei subset. Finally, the analysis for the third-row is limited to 6-31G*, TZPV and cc-pVQZ basis sets and the results are poorer, may be, because the number of values is only 18. The regression analysis gives rise to slopes from 0.8 to 0.9, and we

think that the values considered give rise to a nonsignificant statistic. However, for three nuclei of the third-row, ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S , we have carried out a more complete analysis using B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* scheme with 155 values and obtaining a good agreement between calculated and experimental data.^{129,139}

Conclusions

This is the most significant attempt carried out to date in order to compare theoretical and experimental a_{iso} values using DFT methods. For this data set of 75 diverse radicals, 174 experimental hfccs are available for 14 different nuclei. The most accurate theoretical predictions are obtained from B3LYP/EPR-III//B3LYP/EPR-III (^1H and second row nuclei).

Density functional theory provides reliable predictions of the hfcc values of radicals even when large basis sets are not used. Even though the three hybrid functionals considered in this work give similar values, the B3LYP seems to be the best functional for computing hfccs.

The influence of the basis set appears to be more important than the hybrid functional used. Although, EPR-III is an excellent basis set for calculating hfccs, however for large molecules, smaller basis sets as 6-31G* and TZPV are a good alternative. The geometries of radicals are not very sensitive to the size of the basis set used in the geometry optimization. However, the conformational changes play an important role in the computation of hfccs of some radicals.¹³⁹

The cc-pVQZ basis set is not a good candidate to compute hfccs, because other smaller basis sets give rise to similar or closer values to the experimental ones. The combination of the B3LYP functional with a TZPV basis set results in an excellent predictor of hfccs for radicals of moderate and large sizes. For very large radicals, the use of 6-31G* basis set brings about a drastic reduction of computing time in the geometry optimization and also predicts good values of hfccs, as was reported by Batra et al.¹⁶

Acknowledgment. This work has been supported by the Grant: BQU2002-00582 of the Dirección General de Política Científica de MCyT (Spain).

Supporting Information Available: Supplementary Table 1, containing the calculated hfccs with input schemes B3P86/6-31G*//B3P86/6-31G*, B3P86/TZVP//B3P86/6-31G*, and B3P86/EPR-III//B3P86/EPR-III and supplementary Table 2, containing the calculated hfccs with input schemes B3PW91/6-31G*//B3PW91/6-31G*, B3PW91/TZVP//B3PW91/6-31G*, and B3PW91/EPR-III//B3PW91/EPR-III. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) (a) Carrington, A.; McLachlan, A. D. *Introduction to Magnetic Resonance*; Harper and Row: New York, and J. Weatherhill Inc.: Tokyo, 1967. (b) Orton, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance*; Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1968. (c) Abraham, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*. Clarendon Press: Oxford, England, 1970. (d) Gerson, F. *High-Resolution ESR Spectroscopy*; Wiley: New York, 1970. (e) Atherton, N. M. *Principles of Electron Spin Resonance*; Ellis Horwood: New York, 1993. (f) Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*; Academic Press: New York, 1978. (g) Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1990. (h) Mabbs, F. E.; Collison, D. *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1992. (i) Weil, J. A.; Bolton, J. R.; Wertz, J. E. *Electron Spin Resonance. Elementary and Practical Applications*; Wiley-Interscience: New York, 1994. (j) Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- (2) (a) Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1006. (b) Engles, B.; Peyerimhoff, S. D. *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 583.
- (3) (a) Feller, D.; Glendening, E. D.; McCullough, E. A., Jr. (b) Miller, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2829. (c) Chipman, D. M.; Carmichael, I.; Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4702.
- (4) (a) Mattar, S. M.; Doleman, B. J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 369. (b) Mattar, S. M.; Hamilton, W. D.; Kingston, C. T. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 125.
- (5) Nguyen, M. T.; Creve, S.; Eriksson, L. A.; Vanquickenborne, L. G. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 537.
- (6) (a) Chipman, D. M. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4785. (b) Ellinger, Y.; Subra, R.; Berthier, G. *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 375. (c) Glidewell, C. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, L81. (d) Janssen, R. A. J.; Buck, H. M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1984**, *110*, 139. (e) Sekino, H.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4225. (f) Davidson, E. R.; Feller, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5065. (g) Carmichael, I. *Chem. Phys.* **1987**, *116*, 351. (h) Knight, L. B.; Earl, E.; Ligon, A. R.; Cibranchi, D. P.; Woodward, J. R.; Bostick, J. M.; Smith, P.; Donovan, W. H. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, *204*, 21. (i) Cramer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2439. (j) Cramer, C. J. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, *235*, 243. (k) O'Malley, P. J.; MacFarlane, A. J. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1992**, *227*, 293. (l) Barone, V.; Adamo, C.; Russo, N. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 5. (m) Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V. G., Eds. *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications*. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004. (n) Guerin-Ouler, D.; Sieiro, C.; Nicollin, C.; Lamy, C. *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 161. (o) Sieiro, C.; Sanchez, A.; Echavaren, A. *J. Mol. Struct.* **1981**, *77*, 305. (p) Smeyers, Y. G.; Sieiro, C.; Sanchez, A. *J. Mol. Struct.* **1982**, *78*, 113. (q) Sieiro, C.; Sanchez, A.; Lamy, C.; Crouigneau, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1982**, 1069. (r) Sieiro, C.; Garcia de la Vega, J. M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1985**, *120*, 383. (s) Garcia de la Vega, J. M.; Sieiro, C.; Calle, P.; Lorenzo, N. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *433*, 329.
- (7) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2026.
- (8) (a) Barone, V. In *Advances in Density Functional Methods*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995; pp 287–334. (b) O'Malley, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 797. (c) O'Malley, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 99. (d) O'Malley, P. J. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 6334.
- (9) Kaldor, U. *Phys. Rev.* **1968**, *176*, 19.
- (10) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. Wiley: Chichester, England, 2002.
- (11) Chipman, D. M. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *76*, 73.
- (12) Huang, M. B.; Suter, H. U.; Engels, B.; Peyerimhoff, S. D.; Lunell, S. J. *Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9724.
- (13) Bartlett, R. J.; Purvis, G. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 516.
- (14) Chipman, D. M. In *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*; Langhoff, S. R., Ed.; Kluwer: Amsterdam, 1995; p 109.
- (15) Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Eriksson, L. A.; Salahub, D. R. In *Theoretical and Computational Chemistry*; Seminario, J. M., Politzer, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1995; Vol. 2.
- (16) Batra, R.; Giese, B.; Spichty, M.; Gescheidt, G.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18371.
- (17) Janoschek, R. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1521.
- (18) Cohen, M. J.; Chong, D. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *234*, 405.
- (19) Zakrassov, A.; Kaftory, M. *J. Solid State Chem.* **2002**, *75*, 169.
- (20) Nguyen, M. T.; Creve, S.; Vanquickenborne, L. G. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3174.
- (21) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (22) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1998**, *37*, 785.
- (23) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (24) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- (25) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (26) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (27) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- (28) (a) Rega, N.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11060. (b) Barone, V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11659.
- (29) Wood, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1914.
- (30) Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1930.
- (31) Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9790.
- (32) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
- (33) Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 242.
- (34) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- (35) Adamo, C.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 419.
- (36) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (37) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.;

- Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *GAUSSIAN 98*, Revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (38) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *GAUSSIAN 03*, Revision A.1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (39) Cramer, C. J.; Lim, M. H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5024.
- (40) Stowe, A. C.; Kaup, J. G.; Knight, L. B., Jr.; Davis, J. R.; McKinley, A. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4632.
- (41) (a) Knight, L. B., Jr.; Gregory, B. W.; Cobranchi, S. T.; Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3521. (b) Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7580.
- (42) Knight, L. B., Jr.; Wise, M. B.; Davidson, E. R.; McMurchie, L. E. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 126.
- (43) Knight, L. B., Jr.; Brown, J. M., Jr.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1152.
- (44) Brom, J. M.; Weltner, W. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 3379.
- (45) Knight, L. B., Jr.; Wise, M. B.; Childers, A. G.; Davidson, E. R.; Daasch, W. R. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4198.
- (46) Klimo, V.; Tino, J. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 1777.
- (47) Richman, K. W.; Shi, Z.; McCullough, E. A., Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 186.
- (48) Steimle, T. C.; Woodward, D. R.; Brown, J. M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1276.
- (49) Eriksson, L. A.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5066.
- (50) Stephens, M. J.; Aufray, J. P. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1329.
- (51) Weimer, H. A.; Van Zee, R. J.; Graham, J. T.; Weltner, W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3563.
- (52) Ubachs, W.; ter Meulen, J. J.; Dymamus, A. *Can. J. Phys.* **1984**, *62*, 1374.
- (53) Leopold, K. R.; Evenson, K. M.; Comben, E. R.; Brown, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *122*, 440.
- (54) Coxon, J. A.; Sastry, K. V. L. N.; Austin, J. A.; Levy, D. H. *Can. J. Phys.* **1979**, *57*, 619.
- (55) Gazzoli, G.; Esposito, C. D.; Favero, P. G.; Severi, G. *Nuovo Cimento* **1981**, *B61*, 243.
- (56) Davies, P. B.; Russel, D. K.; Smith, D. R.; Thrush, B. A. *Can. J. Phys.* **1979**, *57*, 522.
- (57) Tanimoto, M.; Uehara, H. *Mol. Phys.* **1973**, *25*, 1193.
- (58) Knight, L. B., Jr.; Winiski, M.; Miller, W. P.; Arrington, C. A.; Feller, D. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4468.
- (59) Brom, J. M., Jr.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5322.
- (60) Habara, H.; Yamamoto, S. *J. Mol. Spectrosc.* **2003**, *219*, 30.
- (61) Smith, G. R.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4592.
- (62) (a) Austin, J. A.; Levy, D. H.; Gottlieb, C. A.; Radford, H. E. *J. Phys. Chem.* **1974**, *60*, 207. (b) Blake, G. A.; Sastry, K. V. L. N.; (c) DeLucia, F. C. *J. Phys. Chem.* **1984**, *80*, 95.
- (63) Holmberg, R. J. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3255.
- (64) Cochran, E. L.; Adrian, F. J.; Bowers, V. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1661.
- (65) Staikova, M.; Peric, M.; Engels, B.; Peyerimhoff, S. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *166*, 423.
- (66) Adrian, F. J.; Kim, B. F.; Bohandy, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1804.
- (67) Barnes, C. E.; Brown, J. M.; Carrington, A.; Pinkstone, J.; Sears, T. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *72*, 86.
- (68) Saito, S.; Endo, Y.; Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* **1983**, *98*, 138.
- (69) Izuha, M.; Yamamoto, S.; Saito, S. *J. Mol. Struct.* **1997**, *413*–414, 527.
- (70) Van Zee, R. J.; Ferrante, R. F.; Weltner, W. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 6181.
- (71) Brown, F. X.; Yamamoto, S.; Saito, S. *J. Mol. Struct.* **1997**, *413*–414, 537.
- (72) Knight, L. B.; Steadman, J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5940.
- (73) Hills, G. W.; Cook, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *94*, 456.
- (74) (a) Lund, A.; Thuomas, A. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *44*, 569. (b) Morton, J. R. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 533. (c) Adrian, F. J.; Kim, B. F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1804.
- (75) Bonazzola, L.; Michaut, J. P.; Roncin, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4829.
- (76) Nelson, W.; Jackel, G.; Gordy, W. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 4572.
- (77) Davies, P. B.; Russel, D. K.; Thrush, B. A. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *44*, 421.
- (78) Chipman, D. *J. Phys. Chem.* **1983**, *78*, 3112.
- (79) Fessenden, R. W.; Schuler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2704.
- (80) Carmichael, I. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6832.
- (81) Graham, W. R. M.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1516.
- (82) Yamamoto, S.; Saito, S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4157.
- (83) Knight, L. B., Jr.; Steadman, J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1018.
- (84) Mikami, E. H.; Saito, S.; Yamamoto, S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3415.
- (85) Knight, L. B., Jr.; Steadman, J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1750.
- (86) Knight, L. B., Jr. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 313.
- (87) Knight, L. B., Jr.; Tyler, D. J.; Kudelko, P.; Lyon, J. B.; McKinley, A. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7384.
- (88) Carmichael, I. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5734.
- (89) Cochran, E. I.; Adrian, F. J.; Bowers, V. A. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 213.
- (90) Ellinger, Y.; Rassat, A.; Subra, R.; Berthier, G. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1.
- (91) Fischer, H. Z. *Naturforsch.* **1965**, *20a*, 428.
- (92) Shimokoshi, K.; Fujisawa, J.; Kakamura, K.; Sato, S.; Shida, T. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *99*, 483.
- (93) McDowell, C. A.; Farmer, J. B.; Gardner, C. L.; Gerry, M. C. L.; Raghunathan, P. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2448.
- (94) Jaszewski, A. R.; Jezierska, J. *J. Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 136.
- (95) Hatano, K.; Shimamoto, N.; Katsu, T.; Fujita, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 4.
- (96) Edlund, O.; Lund, O.; Nilsson, Å. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 749.
- (97) Danen, W. C.; Kensler, T. T. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2247.
- (98) Qin, X. Z.; Meng, Q. C.; Williams, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6778.
- (99) Krusic, P. J.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3938.
- (100) Johnston, L. J.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2343.
- (101) Danen, W. C.; Kensler, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5235.
- (102) Sullivan, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3618.
- (103) Levy, D. H.; Myers, R. J. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1062.
- (104) Phillips, W. D.; Rowell, J. C.; Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 626.
- (105) Gerson, F.; Plattner, G.; Ashe, A. J., III; Maerkl, G. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 601.
- (106) Zemel, H.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1419.
- (107) Eastland, G. W.; Ramakrishna-Rao, D. N.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1551.
- (108) (a) Symons, M. C. R. *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 393. (b) Kubodera, H.; Shida, T.; Shimokoshi, K. *J. Phys. Chem.* **1981**, *65*, 2583.
- (109) Ihrig, A. M.; Jones, P. R.; Jung, I. N.; Lyold, R. V.; Marshall, J. L.; Wood, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4477.
- (110) Krusic, P. J.; Koshi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7155.
- (111) Della, E. W.; Elsey, G. M.; Head, N. J.; Walton, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1589.
- (112) Kasai, P. H.; Clark, P. A.; Whipple, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2640.
- (113) Morigashi, K.; Kometani, H.; Takahashi, O.; Toga, H.; Kikuchi, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1473.
- (114) Fernández, B.; Jørgensen, P.; McCullough, E. A., Jr.; Simons, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5995.
- (115) Fernández, B.; Jørgensen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 463.
- (116) Barone, V. in *Recent Advances in Density Functions Methods*. Part, I. Chong, D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, 1996.
- (117) Bruna, P. J.; Grein, F. *Chem. Phys.* **2002**, *276*, 1.
- (118) Fernández, B. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 635.
- (119) Jensen, P.; Bunker, P. R.; Hoy, A. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5370.
- (120) Perera, S. A.; Watts, J. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1425.
- (121) Funken, K.; Engels, B.; Peyerimhoff, S. D.; Grein, F. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 180.
- (122) Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10666.
- (123) Petraco, N. D. K.; Wesolowski, S. S.; Leininger, M. L.; Schaefer, H. K., III. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6245.
- (124) Grein, F. *Chem. Phys.* **2004**, *296*, 71.
- (125) Eriksson, L. A.; Wang, J.; Boyd, R. J.; Lunell, S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 792.

- (126) Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, 493, 145.
- (127) Suter, H. U.; Engels, B. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2938.
- (128) Huang, M.-B.; Wang, Z.-X. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8953.
- (129) Barone, V.; Minichino, C.; Faucher, H.; Subra, R. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 205, 324.
- (130) Hinchliffe, A. *J. Mol. Struct.* **1980**, 67, 101.
- (131) Meijere, de A.; Wenck, H.; Zöllner, S.; Merstetter, P.; Arnold, A.; Gerson, F.; Schreiner, P. R.; Bläser, D.; Gleiter, R.; Kozhushkov, S. I. *Chem.—Eur. J.* **2001**, 7, 5382.
- (132) (a) Nakatsuji, H.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2053. (b) Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 362. (c) *ibid.* **1979**, 67, 329.
- (133) (a) Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293. (b) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, 53, 2823.
- (134) Nakatsuji, H.; Izawa, M. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 6205.
- (135) Sharp, J. H.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3084.
- (136) Guerra, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 251.
- (137) Hinchliffe, A. *J. Mol. Struct.* **1975**, 27, 329.
- (138) Barone, V.; Grand, A.; Minichino, C.; Subra, R. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 6787.
- (139) Hermosilla, L.; Calle, P.; Sieiro, C. *Phosphorus, Sulphur, and Silicon* (in press).

Assignments of Hyperfine Splittings by DFT Methods of Radicals Containing ^{33}S ($I = 3/2$), ^{31}P ($I = 1/2$), and ^{29}Si ($I = 1/2$) Nuclei

L. Hermosilla

P. Calle

C. Sieiro

Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias,
Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain

INTRODUCTION

The assignment of the hyperfine coupling constants (hfccs), obtained by analysis of EPR (electron paramagnetic resonance) spectra, is a basic task in this magnetic spectroscopy. Density functional theory (DFT) methodology gives accurate values of spin densities, leading to good assignments of experimental hfccs.¹ DFT methods allow us to carry out calculations with lower CPU time cost using the same basis with respect to other post-HF methods. The basic aim of the present work is to perform an analysis of the power of the combination B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* in predicting the isotropic hyperfine coupling constants of radicals containing ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S nuclei. Neutral, anions, and cations radicals are analyzed, ranging from small triatomic molecules to medium- and large-size systems.

RESULTS

155 hfccs from 55 radicals containing ^{29}Si , ^{31}P , or ^{33}S nuclei have been analyzed. To compare the obtained theoretical values of hfccs with the available experimental data, a regression analysis has been employed. From this analysis we can conclude that DFT predictions of the hfccs of radicals containing the above nuclei are reliable for the B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* combination. We obtain the same result if we consider all nuclei (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S) or only ^{29}Si ,

Received July 9, 2004; accepted October 5, 2004.

This work has been supported by Grant BQU2002-00582 (DGICyT).

Address correspondence to C. Sieiro, Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain. E-mail: carlos.sieiro@uam.es

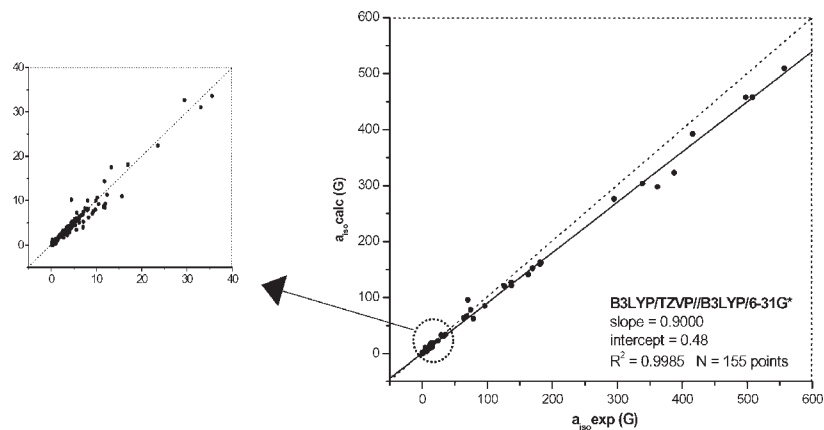


FIGURE 1 Regression analysis of the calculated and experimental hfccs of all nuclei.

^{31}P , and ^{33}S ones. Therefore, the above combination has good behavior in describing not only the first and second row but the third as well.

REFERENCE

- [1] R. Batra, B. Giese, M. Spichy, G. Gescheidt, and K. N. Houk, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18371 (1996); M. T. Nguyen, S. Creve, L. A. Eriksson, and L. G. Vanquickenborne, *Mol. Phys.*, **91**, 537 (1997); R. Janoschek, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1521 (2001); L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, and C. Sieiro, in press.

Theoretical Isotropic Hyperfine Coupling Constants of Third-Row Nuclei (^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S)

L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, and C. Sieiro*

Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received: April 29, 2005

In a previous paper (Hermosilla, L.; Calle, P.; García de la Vega, J. M.; Sieiro, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1114), an adequate computational protocol for the calculation of isotropic hyperfine coupling constants (hfcc's) was proposed. The main conclusion concerns the reliability of the scheme B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* in the predictions of hfcc's with low computational cost. In the present study, we gain insight into the behavior of the above functional/basis set scheme on nuclei of the third row, for which few systematic studies have been carried out up to the present date. The systems studied are neutral, cationic, anionic, localized, and conjugated radicals, containing ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S nuclei. After carrying out a regression analysis, we conclude that density functional theory (DFT) predictions on the hfcc's of the third-row nuclei are reliable for B3LYP/TZVP by using an optimized geometry with B3LYP/6-31G* combination. By comparison with other much more computationally demanding schemes, namely, B3LYP/cc-pVTZ and B3LYP/cc-pVQZ, we conclude that the B3LYP functional in conjunction with the TZVP basis set is the most useful computational protocol for the assignment of experimental hfcc's, not only for nuclei of first and second rows, but also for those of the third row.

Introduction

Radicals, very important molecular species involved in many processes of physical, chemical, and biological interest, can be studied with electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy.¹ This technique measures the magnetic interactions between the unpaired electron and magnetic nuclei, which are represented by the hyperfine tensor. The factorization of this tensor gives rise to two terms: isotropic (Fermi term) and anisotropic (dipolar term). The isotropic term, the so-called hyperfine coupling constant, hfcc, is a function of the Fermi contact interaction of the unpaired electron with a determined nucleus and strongly depends on the spin density at the nucleus position.

The isotropic hyperfine coupling constant for a nucleus N , $a_{\text{iso}}(N)$, is given by

$$a_{\text{iso}}(N) = \frac{\mu_0}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N \langle S_z \rangle^{-1} \rho(N) \quad (1)$$

where μ_0 is the permeability of vacuum, g_e and g_N are the corresponding electronic and nuclear g factors, β_e is the Bohr magneton, β_N is the nuclear magneton of nucleus N , $\langle S_z \rangle$ is the mean value of S_z in the current electronic state, and $\rho(N)$ is the Fermi contact integral for nucleus N , whose value is given by the expression

$$\rho(N) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha\beta} \langle \phi_\mu(r_{kN}) | \delta(r_{kN}) | \phi_\nu(r_{kN}) \rangle \quad (2)$$

$P_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ is an element of the one-electron spin density matrix, ϕ denotes the atomic basis functions, and δ is the Dirac delta operator.

As is well-known, the isotropic term, which has received great attention from theoretical chemists and physics, is much more difficult to compute in quantitative agreement with the experimental data than the corresponding anisotropic term. This is due to the fact that this property is very sensitive to the quality of the wave function employed and the level of calculation used, since the hfcc depends on the electron correlation, one-electron basis set, and the use of very adequate molecular geometry.

Many works have been done to obtain accurate values of hfcc's in the past.² Although top-level post-HF methods, e.g., multireference configuration interaction (MRCI), quadratic configuration interaction (QCI), and coupled cluster (CC) methods, are more accurate, they also require correlated wave functions and, hence, highly computationally demanding calculations. Recently, the use of methods based on density functional theory (DFT) for the calculation of radicals has been well-established, because DFT methods partly include electron correlation through the exchange-correlation functional, leading to accurate values of spin densities with considerably lower computational time. Their favorable scaling, as compared with correlated molecular orbital (MO) methods, allows us to obtain spin densities for much larger-sized radicals by using a much less expensive basis set. The performance of several hybrid DFT methods (B3LYP, B3P86, and B3PW91) with different basis sets (6-31G*, TZVP, EPR-III, and cc-pVQZ) has been previously studied for nuclei of the first and second rows.^{3a,b}

To our knowledge, very few analyses have been carried out in the case of the third-row nuclei. Radicals containing the ^{31}P nucleus have received attention by Nguyen et al.^{4,5} and Cramer et al.^{6,7} These works are the biggest constituting analyses in the comparison of experimental and theoretical hyperfine data for this nucleus. In the first work, a set of 24 experimental $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ of small radicals containing phosphorus are compared with those calculated by using B3LYP and B3PW91 hybrid functionals with TZVP, TZVP', TZVP'', and IGLO-III basis

* Correspondence author. Phone: +34-91-4974951. Fax: +34-91-4974512. E-mail: carlos.sieiro@uam.es.

sets and molecular geometry optimized with B3LYP or B3PW91/6-311G(d,p). The values obtained for the hfcc's of the ^{31}P nucleus are reasonably accurate. For the smaller phosphorus-containing radicals, Nguyen et al. carried out ab initio MO and DFT calculations in order to make a comparative investigation. They conclude that the use of either UMP2/6-311G(d,p) or QCISD/6-311G(d,p) geometries enhances the accuracy of B3LYP hfcc values considerably, but they can only be applied to small systems. In Cramer's work, the hfcc's of 25 phosphoranyl radicals containing 4 different nuclei, ^1H , ^{19}F , ^{31}P , and ^{35}Cl , were calculated at 3 levels of theory: UHF, PUHF, and MP2. Moreover, 20 $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ were compared with available experimental data. They conclude that the most accurate theoretical predictions were obtained from calculations at the MP2/6-311G**//UHF/6-31G** level. However, the spin contamination is not well-resolved in this kind of calculation.

For ^{33}S , to our knowledge, the most significant study that compares theoretical and experimental hfcc's was carried out by Kaszynski.⁸ In this case, 13 $a_{\text{iso}}(^{33}\text{S})$, obtained by using the B3LYP hybrid functional with 6-31G(d) and cc-pVDZ basis sets, were compared with experimental data. Nevertheless, the calculated hfcc values are not explicitly given and are manipulated as a whole in a regression analysis.

For the ^{29}Si nucleus, no important study proposing a computational protocol to obtain hfcc's has been carried out up to the present date. Only in scarce papers is it possible to find theoretical values of hfcc's for either some specific radical or small groups of radicals containing silicon.

In our previous paper,^{3a} 18 hfcc values for the 7 nuclei of the third row were studied. The regression analysis for these nuclei is less significant than the rest of the studied nuclei because of the small number of computed hfcc's. The aim of this paper is to fill this gap by investigating the reliability of DFT methodology to predict, with a certain degree of accuracy, the isotropic hyperfine coupling constants of radicals containing nuclei of the third row: ^{29}Si , ^{31}P , or ^{33}S . This goal will basically be performed using a statistical analysis by comparing the calculated and experimental hfcc's. At the present, the amount of available experimental data for the rest of the third-row nuclei (^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , and ^{35}Cl) is not sufficient to carry out a reliable regression analysis.

Computational Details

We have considered a set of 75 paramagnetic species contain at least one ^{29}Si ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$) or ^{33}S ($I = 3/2$) nuclei and whose experimental hfcc's were well-known. The studied set comprises neutral, cationic, anionic, localized, and conjugated radicals. In the present study, hfcc's of the radicals studied were calculated by using the B3LYP hybrid functional^{9a,b} with three different basis sets, TZVP,¹⁰ cc-pVTZ, and cc-pVQZ.¹¹ The first one is a DFT-optimized valence triple- ζ basis, whereas the other two are Dunning's correlation consistent polarized valence triple- and quadruple- ζ basis sets, respectively.

In this investigation, the geometrical optimization was carried out by using the B3LYP/6-31G* scheme because of its low computational cost for the very large radicals analyzed here. Although geometry plays an important role in the calculation of hfcc's, the selected radicals present, in general, well-defined geometries for their ground states. The geometries of the selected radicals are depicted in Figures 1, 2, and 3, and show the 25 radicals containing ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S nuclei, respectively, which are ordered by molecular size. Because of the high variety of the studied radicals, their ordering can be performed using many logical criteria, but the molecular size criterion was finally

adopted as the most simple and easiest to use. Molecular geometries were fully optimized at the B3LYP level employing the 6-31G* basis set in order to maintain the same criteria used in ref 3. In the case of methyl group presence, the experimental equivalence of the methyl protons implies their rapid rotation. Thus, by averaging the three ^1H hfcc's for the theoretical equilibrium structure, a fair estimate of rotationally averaged values is obtained. This behavior is accomplished for other freely rotating groups (CF_3 , CCl_3 , ...). On the other hand, the average of the hfcc's has been carried out for radical-containing magnetically equivalent nuclei. The effects of vibrational average on the calculated hfcc's have not been considered in this study. The majority of these radicals are very large, and hence, the incremental increase in the computational cost does not justify its inclusion.

A total of 206 hfcc's have been analyzed, of which 98 correspond to ^1H , 25 to nuclei of the second row, 77 to ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S nuclei, and 6 to the ^{35}Cl nucleus. All computations were performed using the spin-unrestricted theory of *Gaussian 03*.¹²

Results and Discussion

Isotropic Hyperfine Coupling Constants. The calculated and experimental hfcc's in gauss are summarized in Tables 1–3. All these tables have 10 columns: The first one indicates the number of the radical, the second one corresponds to the empirical formulas, and the third and fourth contain the symmetry of the electronic ground state and its total energy at the B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* level, respectively (in parentheses, B3LYP/cc-pVD(T or Q)Z//B3LYP/6-31G* energies). In the fifth one, the nuclei with their isotopic masses appear. In this column and for each radical, the nuclei of the third row are presented in the first place. To identify the nuclei unequivocally, additional information is included. The following three columns report the theoretical hfcc values obtained with the schemes: (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/cc-pVQZ or cc-pVTZ//B3LYP/6-31G*, and (C) other post-HF calculations. We have included a highly demanding computational calculation (B), to compare the simpler proposed scheme (A) with other much more sophisticated schemes. In the last two columns, the experimental hfcc's and their references are summarized. As is well-known, the sign of a_{iso} is not determined when an experimental EPR spectrum is analyzed. The corresponding sign is assigned on the basis of the theoretical results. Thus, the absolute values for the experimental data are given.

The main aim of this paper is to provide a useful computational protocol to the EPR spectroscopists for a theoretical prediction of the hfcc values, allowing a correct assignment of the experimental data. However, some interesting general behavior obtained in the present calculations will be commented on here, but not in depth for each radical.

In this paper, only the theoretical data for which experimental values are available in the literature have been considered. For those nuclei without experimental values, those calculated here are disposable on the request to the authors.

Silicon Radicals. The silyl radicals (**1a–9a**, **19a–20a**) have a pyramidal conformation at the silicon spin-bearing atoms, $^{29}\text{Si}_\alpha$, in contrast to the planarity of alkyl radicals. The values of X-Si-Y angles (X and Y are H, F, C, N, O, Si, or Cl) obtained in this work agree with the results previously obtained by Apeloig et al.¹³ for large series of polysilyl radicals. Because of a stronger s–p spin polarization effect, the values of $a_{\text{iso}}(^{29}\text{Si}_\alpha)$ (–63 to –457 G) are larger than those of $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}_\alpha)$ for the corresponding alkyl radicals. However, for protons, the $a_{\text{iso}}^{\text{H}}$

TABLE 1: Theoretical Hyperfine Coupling Constants (G) of Radicals Containing ^{29}Si Nuclei at (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* and (B) B3LYP/cc-pVQZ^a (or cc-pVTZ^b)/B3LYP/6-31G* Levels.^c (C) Other Theoretical Results

no.	radical	state	energy (au)	nuclei	a_{iso} (theoretical)			experimental	
					A	B	C	a_{iso}	ref
1a	$\text{SiF}_3^{\bullet d}$	$^2\text{A}_1$	−589.291312 (−589.348733)	^{29}Si ^{319}F	−457.1 126.5	−456.9 ^a 118.3	−501.9 ^{cc} 129.2	498.0 136.6	(35)
2a	$\text{SiCl}_3^{\bullet e}$	$^2\text{A}_1$	−1670.278915 (−1670.350540)	^{29}Si ^{35}Cl	−391.8 11.3	−404.0 ^a 11.2	−416.1 ^{cc} 11.3	416.0 12.4	(36)
3a	$\text{CH}_5\text{Si}^{\bullet f}$	^2A	−330.597612 (−330.616173)	^{29}Si ^3H	−162.7 8.3	−161.4 ^a 8.3	−184.2 ^{dd} 6.0	181.0 8.0	(37) (38)
4a	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2^{\bullet g}$	$^2\text{A}'$	−1249.953225 (−1250.008828)	^{29}Si ^{235}Cl	−275.7 9.2	−280.7 ^a 8.9	−301.9 ^{ee} 10.5	295 10.5	(36)
5a	$\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^{\bullet h}$	^2A	−369.938776 (−369.961907)	^{29}Si ^1H	−161.3 18.2	−160.2 ^a 19.6	−185.5 ^{dd} 10.3	183.0 17.0	(38–40)
6a	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^{\bullet i}$	$^2\text{A}'$	−409.280033 (−409.307624)	^{29}Si ^9H	−159.8 6.5	−158.7 ^a 6.5	−189.8 ^{cc} 5.5	181.0 6.3	(37–40)
7a	$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{Si}^{\bullet j}$	^2A	−635.100522 (−635.161722)	^{29}Si	−303.0	−305.8 ^a	ff	339.0	(41)
8a	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Si}^{\bullet k}$	^2A	−527.245908 (−527.286041)	^{29}Si ^6H	−145.5 7.8	−144.1 ^a 7.8	ff	170.0 5.7	(39–40)
9a	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}_2^{\bullet l}$	$^2\text{A}'$	−778.683613 (−778.708421)	^{29}Si ^6H	−121.1 8.0	−125.3 ^a 7.9	−147.9 ^{ee}	137.0 8.2	(39)
10a	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Si}^{\bullet -m}$	$^2\text{A}''$	−641.031134 (−641.051317)	^{29}Si ^9H	5.3 0.5	6.4 ^b 0.4	ff	5.2 0.5	(42)
11a	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Si}^{\bullet -n}$	$^2\text{A}''$	−790.406400 (−790.425508)	^{29}Si $^1\text{H}_{2,6}$	1.5 −3.4	1.6 ^b −3.2	ff	1.5 2.7	(43)
12a	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}_2^{\bullet -o}$	$^2\text{B}_g$	−928.209265 (−928.238510)	^{29}Si ^9H	6.8 −0.2	7.5 ^b −0.2	ff	7.0 0.2	(44)
13a	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Si}_2^{\bullet -p}$	$^2\text{B}_g$	−896.057267 (−896.086889)	^{29}Si $^1\text{H}_{3,5}$	5.0 −0.3	3.5 −0.2	ff	6.3 1.1	(42)
14a	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Si}_2^{\bullet -q}$	$^2\text{A}_u$	−973.511397 (−973.573556)	^{29}Si $^1\text{H}_4$	6.6 0.4	6.6 ^b 0.4	ff	5.7 0.3	(42)
15a	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2^{\bullet -r}$	$^2\text{B}_g$	−1199.142848 (−1199.176348)	^{29}Si $^1\text{H}_3$	6.1 −3.1	6.6 ^b −2.9	ff	5.7 2.7	(43)
16a	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Si}_2^{\bullet -s}$	^2A	−1049.735404 (−1049.770741)	^{29}Si $^1\text{H}_5$	5.0 −2.1	5.8 ^b −1.9	ff	4.5 2.1	(42)
17a	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Si}_2^{\bullet -t}$	$^2\text{A}_u$	−1049.757632 (−1049.793106)	^{29}Si $^1\text{H}_6$	0.8 −2.1	0.8 −2.0	ff	0.5 2.5	(42)
18a	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2^{\bullet -u}$	$^2\text{A}_2$	−1159.391279 (−1159.431871)	^{29}Si ^{18}H	6.1 0.3	6.6 ^b 0.3	ff	5.7 0.2	(42)
19a	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Si}^{\bullet v}$	$^2\text{A}_1$	−763.069915 (−763.192469)	^{29}Si ^{18}H	−6.6 0.3	−6.3 0.3	ff	6.7 0.3	(42, 45)
20a	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Si}_4^{\bullet w}$	$^2\text{A}_1$	−1517.499457 (−1517.548128)	^{29}Si ^{18}H	−3.2 0.3	−2.7 0.3	ff	3.2 0.3	(42, 45)
21a	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}_2^{\bullet -x}$	$^2\text{B}_1$	−1203.492267 (−1203.529447)	^{29}Si ^{18}H	1.3 −1.9	1.2 ^b −1.8	ff	1.5 1.8	(43)
22a	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}_2^{\bullet -y}$	$^2\text{B}_g$	−1203.490579 (−1203.527615)	^{29}Si ^{18}H	5.0 0.8	5.8 ^b 0.8	ff	4.5 0.5	(42)
23a	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}_2^{\bullet -z}$	$^2\text{B}_g$	−1203.495733 (−1203.536173)	^{29}Si ^{18}H	−5.9 0.3	−5.7 0.3	ff	5.2 0.2	(42)

TABLE 1: (Continued)

no.	radical	state	energy (au)	nuclei	a_{iso} (theoretical)			experimental	
					A	B	C	a_{iso}	ref
24a	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Si}_4^{++ \text{aa}}$	^2A	−1868.200356 (−1868.263939)	4^{29}Si	−18.7	−19.1 ^b	<i>ff</i>	20.9	(49)
				$4^1\text{H}_{1,2,4,5}$	−2.8	−2.6		3.0	
				36^1H	0.3	0.3		0.2	
				4^{29}Si	−9.8	−10.0 ^b	<i>ff</i>	12.5	
25a	$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{Si}_4^{++ \text{bb}}$	$^2\text{B}_3$	−1870.652958 (−1870.718517)	4^1H_β	8.3	8.3		8.6	(49)
				$4^1\text{H}_{\beta'}$	7.2	7.1		7.3	
				36^1H	0.4	0.4		0.3	

^a (B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G*). ^b (B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G*). ^c The corresponding energies are shown in parentheses. ^d Trifluor silyl. ^e Trichloro silyl. ^f Methyl silyl. ^g Dichloromethyl silyl. ^h Dimethyl silyl. ⁱ Trimethyl silyl. ^j Trimetoxi silyl. ^k Triethyl silyl. ^l Trimethylsilyldimethyl silyl. ^m Trimethylsilylbenzene anion. ⁿ 2-trimethylsilyl-*p*-benzoquinone anion. ^o Bis(trimethylsilyl)diimine anion. ^p Trans-1,2-bis(trimethylsilyl)ethene anion. ^q (*E-E*)-1,4-Bis(trimethylsilyl)-buta-1,3-diene anion. ^r 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinone anion. ^s 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzene anion. ^t 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzene anion. ^u N,N'-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzoquinonimine anion. ^v Tri-*tert*-butyl silyl. ^w Tris(trimethylsilyl)silyl. ^x 1,4-Bis(trimethylsilyl)naphthalene anion. ^y 1,5-Bis(trimethylsilyl)naphthalene anion. ^z 2,6-Bis(trimethylsilyl)naphthalene anion. ^{aa} 3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclohexa-1,4-diene cation. ^{bb} Tetrakis(trimethylsilyl)methyl ethene cation. ^{cc} UMP2/DZP//UHF/DZP. Ref 14, where DZP is a Dunning/Huzinaga full double- ζ basis set (DZ)⁵⁰ augmented with polarization functions (P).⁵³ ^{dd} UMP2/DZP//UHF/TZP. Ref 15, where TZP is a 6-311G** triple- ζ basis set (TZ)^{51,52} supplemented with polarization functions (P).⁵³ ^{ee} UMP2/DZP//UHF/TZP. Ref 54. ^{ff} Prior theoretical study of this radical at higher level than calculated here has not appeared to our present knowledge.

($^1\text{H}_\alpha$) values are much smaller than those for the corresponding alkyl radicals, and the $a_{\text{iso}}(^1\text{H}_\beta)$ values are very small because of weak hyperconjugation.

The sign of $a_{\text{iso}}(^{29}\text{Si}_\alpha)$ is always negative in all the spin-bearing silicon atoms because of the minus sign of its magnetic moment and its positive spin density values. However, in the case of silicon in the β -position, $a_{\text{iso}}(^{29}\text{Si}_\beta)$ is positive and smaller. Moreover, when the electron is delocalized in the whole molecular system, the value of $a_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$ is always small and positive in the anions (**10a–18a**, **21a–23a**) and larger and negative in the cations (**24a–25a**). Notice that the calculated signs for the hfcc's of ^{29}Si using the *Gaussian 03* program must be changed.³ Shown in column C of Table 1, post-HF calculations were carried out by Guerra^{14,15,54} using the MP2 method, in which the obtained $a_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$ are always overestimated.

Phosphorus Radicals. The studied radicals containing ^{31}P nuclei are spread in a wide variety of systems. There are four neutral phosphinyl derivatives (**1b**, **2b**, **3b**, **20b**), in which the phosphorus is the spin-bearing atom. The $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ values of these radicals are much lower than those of the other phosphorus spin-bearing atoms analyzed here, as occurs in the phosphoranyl **5b–9b** that present values of hfcc's ranging from 519 to 1371 G. The electron-withdrawing effect of oxygen and sulfur atoms provokes a drastic diminution in $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ in other phosphoranyl radicals (**10b–13b**), whereas the presence of the methyl group (**18b**) and methoxy and phenyl groups (**23b**) does not decrease the characteristic high ^{31}P hfcc of phosphoranyl radicals. The optimized geometries for all the analyzed phosphoranyl present the characteristic bipyramidal trigonal (TBP) structure, as has been confirmed largely by means of EPR spectroscopy.^{16–32} The two phosphinyl derivatives (**15b**, **21b**) present a pyramidal structure with the unpaired electron practically localized in the phosphorus nucleus, and thus, the hfcc's are high. The three studied cations (**4b**, **17b**, **22b**), derivatives of phosphine and diphosphine, also present high hfcc values for the same reason. In the aromatic radical anions (**16b**, **19b**, **24b**, **25b**), the unpaired electron is completely delocalized, and so, $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ is relatively small. Finally, for radical **14b**, high hfcc values for ^{31}P and ^{19}F nuclei are obtained, as their hfcc's are very similar to radical **8b**, which presents an equivalent structure.

Sulfur Radicals. Analogously to the above nuclei, we have considered a variety of systems containing sulfur atoms. In five of them (**1c**, **2c**, **9c**, **24c**, **25c**), the sulfur is the spin-bearing atom. However, in contrast with the silicon and phosphorus nuclei, the $a_{\text{iso}}(^{33}\text{S})$ values are much smaller, except for radicals

2c and **9c**, in which the values are noticeable because of the high localization of the unpaired electron in the sulfur atom. In general, the relatively small value of the g_{N} factor of the ^{33}S nucleus gives rise to lower hfcc's than other nuclei in the same radical with similar spin densities. Radical **2c** is particularly interesting. Two possible configurations, trans and cis, have been considered here. The trans isomer has a pseudo-octahedral structure of C_{4v} symmetry in which the equatorial positions are occupied by four equivalent fluorines, one axial position is occupied by a doubly bonded oxygen, and the second axial position is occupied by the unpaired electron, whereas the cis isomer (C_s symmetry) has one equatorial oxygen ligand adjacent to the orbital containing the unpaired electron. We find at the B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* level that the trans isomer is the most stable conformation by 10.8 kcal mol^{−1}. This result agrees with the results of Christe et al.,⁷³ and hence, it is the configuration considered in the hfcc calculations. Radical **24c** shows the typical T-shape of π -type sulfuranyl radicals in its most energetic stable conformation, and **25c** presents a planar arrangement between the sulfur atom and the phenyl ring. The other radicals studied here (**3c**, **4c**, **5c**, **7c**, **8c**, **10c–12c**, **14c–23c**) are conjugated cation radicals that show a very great delocalization of the unpaired electrons, and thus, the hfcc values are logically very small. The two conjugated anions considered (**6c**, **13c**) show the same behavior. Also, it is worth emphasizing that for this nucleus the natural abundance of the isotope with $I \neq 0$ (^{33}S) is very low (0.7%), which diminishes the precision of the experimental measurements for samples that are not isotopically enriched.

To our knowledge, only post-HF hfcc results of the sulfur nucleus have been found.³³ Thus, the present work is the first high-level calculations carried out on medium- and large-sized radicals containing sulfur.

Regression Analysis. The regression analysis has been divided into several subsets: (a) In the first one, we consider all the nuclei for which there are available experimental data and all their corresponding theoretical values (206 hfcc's); (b) in the next three, we consider all nuclei included in Tables 1, 2, and 3, respectively; (c) then, three additional subsets, each containing only one of the ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S nuclei, have been considered; (d) the last subset includes only the above three nuclei of the third row.

In Figures 4 and 5, we depict the linear regression representing the calculated $a_{\text{iso}}(\text{G})$ values with the B3LYP functional with both TZVP and cc-pVQ(T)Z basis sets versus experimental $a_{\text{iso}}(\text{G})$ values.

TABLE 2: Theoretical Hyperfine Coupling Constants (G) of Radicals Containing ^{31}P Nuclei at (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* and (B) B3LYP/cc-pVQZ^a (or cc-pVTZ^b)/B3LYP/6-31G* Levels.^c (C) Other Theoretical Results

no.	radical	state	energy (au)	nuclei	a_{iso} (theoretical)			experimental	
					A	B	C	a_{iso}	ref
1b	$\text{PH}_2^{\bullet d}$	$^2\text{B}_1$	−342.531631 (−342.545596)	^{31}P ^2H	76.9 −13.3	60.2 ^a −13.0	97.4 ^{cc} −17.2	77.4 17.5	(55)
2b	$\text{PF}_2^{\bullet e}$	$^2\text{B}_1$	−541.156396 (−541.200316)	^{31}P ^{219}F	96.9 29.8	72.1 ^a 19.6	89.0 ^{dd} 11.6	84.8 32.6	(56)
3b	$\text{PCl}_2^{\bullet f}$	$^2\text{B}_1$	−1261.832287 (−1261.88968)	^{31}P ^{235}Cl	61.8 3.3	56.4 ^a 2.6	71.8 ^{ee} 0.7	68.3 0.4	(57)
4b	$\text{PCl}_3^{+\bullet g}$	$^2\text{A}_1$	−1721.737146 (−1721.821520)	^{31}P ^{35}Cl	720.6 7.6	761.1 ^{a, hh} 5.0	763.3 ^{ff} 6.8	833.5 23.3	(16)
5b	$\text{PH}_4^{\bullet h}$	$^2\text{A}_1$	−343.686572 (−343.705318)	^{31}P $^2\text{H}_{\text{ax}}$ $^2\text{H}_{\text{eq}}$	479.5 192.6 −6.5	487.8 ^a 195.7 −6.8	499.9 ^{ff} 179.1 −8.6	519.3 198.7 6.0	(58)
6b	$\text{PH}_3\text{F}^{\bullet i}$	$^2\text{A}'$	−443.007974 (−443.039197)	^{31}P ^{19}F $^1\text{H}_{\text{ax}}$ $^2\text{H}_{\text{eq}}$	702.6 330.6 129.2 −11.6	701.9 ^a 289.3 130.4 −11.3	740.4 ^{ff} 317.4 110.8 −15.0	721.3 347.2 130.1 12.6	(58)
7b	$\text{PHF}_3^{\bullet j}$	$^2\text{A}'$	−641.643917 (−641.703043)	^{31}P $^{219}\text{F}_{\text{ax}}$ $^{19}\text{F}_{\text{eq}}$ ^1H	931.5 195.5 27.1 32.8	954.6 ^a 182.4 24.7 36.5	1044.3 ^{ff} 206.1 32.1 25.1	1030.8 226.8 35.0 38.5	(58)
8b	$\text{PF}_4^{\bullet k}$	$^2\text{A}_1$	−740.960226 (−741.035614)	^{31}P $^{219}\text{F}_{\text{ax}}$ $^{219}\text{F}_{\text{eq}}$	1203.3 240.7 51.8	1241.8 ^a 227.4 50.7	1341.7 ^{ff} 252.6 48.8	1330.0 291.0 60.0	(58)
9b	$\text{PCl}_3\text{O}^{\bullet l}$	$^2\text{A}'$	−1797.456933 (−1797.538824)	^{31}P $^{235}\text{Cl}_{\text{ax}}$ $^{35}\text{Cl}_{\text{eq}}$	1248.5 26.3 26.4	1314.2 ^a 26.7 26.8	1537.8 ^{ff} 31.9 38.3	1371.0 40.0 20.0	(59)
10b	$\text{POS}_3^{2-\bullet m}$	$^2\text{A}''$	−1611.319614 (−1611.407255)	^{31}P	−12.5	−8.7 ^a	−17.0 ^{ff}	13.5	(60)
11b	$\text{PO}_3\text{F}^{\bullet n}$	$^2\text{A}''$	−667.148785 (−667.219863)	^{31}P ^{19}F	−47.8 −12.4	−41.9 ^a −10.7	−38.2 ^{ff} −9.1	39.1 8.0	(61)
12b	$\text{PO}_2\text{S}_2^{2-\bullet o}$	$^2\text{B}_1$	−1288.344033 (−1288.430210)	^{31}P	−12.7	−9.2 ^a	−18.1 ^{ff}	16.8	(60)
13b	$\text{PS}_4^{2-\bullet p}$	$^2\text{B}_2$	−1934.291794 (−1934.380103)	^{31}P	−12.5	−8.3 ^a	−21.7 ^{ff}	14.7	(60)
14b	$\text{PF}_5^{\bullet q}$	$^2\text{A}_1$	−840.969709 (−841.044648)	^{31}P $^{419}\text{F}_{\text{eq}}$	1262.3 182.2	1290.5 ^a 172.7	1364.7 ^{ff} 175.5	1328.2 206.6	(62)
15b	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OP}^{\bullet r}$	$^2\text{A}'$	−496.470951 (−496.512910)	^{31}P ^6H	302.2 4.2	319.5 ^a 4.5	413.7 ^{ff} 4.7	375.0 5.6	(63)
16b	$\text{C}_5\text{H}_5\text{P}^{\bullet s}$	$^2\text{B}_1$	−534.957419 (−534.991978)	^{31}P $^1\text{H}_{2,6}$ $^1\text{H}_4$ $^{13}\text{C}_4$	32.6 −4.1 −8.2 9.3	31.1 ^a −4.1 −8.0 7.2	<i>gg</i> <i>gg</i> <i>gg</i> <i>gg</i>	35.6 3.7 7.6 12.0	(64)
17b	$\text{C}_3\text{H}_9\text{P}^{\bullet + t}$	$^2\text{A}_1$	−460.880802 (−460.913545)	^{31}P ^9H	322.1 12.4	322.2 ^a 12.4	394.7 ^{ff} 10.6	388.9 12.1	(17)
18b	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{P}^{\bullet u}$	$^2\text{A}'$	−461.688947 (−461.721224)	^{31}P ^1H	469.1 170.2	475.2 ^a 172.1	<i>gg</i> <i>gg</i>	484.0 182.0	(65)
19b	$\text{C}_9\text{H}_7\text{P}^{\bullet v}$	$^2\text{A}''$	−688.661860 (−688.714729)	^{31}P	22.4	19.8 ^a	<i>gg</i>	23.6	(66)
20b	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}^{\bullet w}$	$^2\text{B}_1$	−804.780800 (−804.808590)	^{31}P	61.9	70.0 ^b	<i>gg</i>	78.7	(67)
21b	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OP}^{\bullet x}$	^2A	−880.055379 (−880.085145)	^{31}P	297.3	312.9 ^b	<i>gg</i>	361.6	(68)
22b	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{P}_2^{+\bullet y}$	$^2\text{A}_u$	−922.092176 (−922.125141)	^{231}P $^2\text{H}_{\beta}$	439.5 19.5	459.2 ^b 19.3	<i>gg</i>	482.0 ~20 ⁱⁱ	(69)
23b	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{P}^{\bullet z}$	^2A	−807.400458 (−807.424505)	^{31}P $^1\text{H}_{\text{ax}}$ $^1\text{H}_{\text{eq}}$	508.7 119.5 −10.6	530.4 ^b 118.8 −10.5	<i>gg</i> <i>gg</i> <i>gg</i>	557.0 126.5 10.2	(70)
24b	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}^{\bullet aa}$	$^2\text{B}_1$	−1228.359099	^{31}P	31.0	38.9 ^b	<i>gg</i>	33.1	(71) ^{jj}
25b	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{P}^{\bullet bb}$	$^2\text{A}''$	−1006.870705 (−1006.894012)	^{31}P	20.0	29.6 ^b	<i>gg</i>	29.4	(64)

^a (B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G*). ^b (B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G*). ^c The corresponding energies are shown in parentheses. ^d Phosphinyl. ^e Difluorophosphinyl. ^f Dichlorophosphinyl. ^g Trichlorophosphine cation. ^h Phosphoranyl. ⁱ Fluorophosphoranyl. ^j Trifluorophosphoranyl. ^k Tetrafluorophosphoranyl. ^l Trichlorooxophosphoranyl anion. ^m Trisulfuroxophosphoranyl dianion. ⁿ Trioxofluorophosphoranyl anion. ^o Dioxodisulfurphosphoranyl dianion. ^p Tetrasulfurphosphoranyl dianion. ^q Phosphorus pentafluoride anion. ^r Dimethylphosphonyl. ^s Phosphabenzene anion. ^t Trimethylphosphine cation. ^u Trimethylphosphoranyl. ^v 2-Phosphanaphthalene anion. ^w Diphenylphosphinyl. ^x Diphenylphosphonyl. ^y 1,1'-Bis-trimethyldiphosphine cation. ^z Ter-*tert*-butoxidihydro(phenyl)phosphoranyl. ^{aa} 2,4,6-Triphenylphosphabenzene anion. ^{bb} 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphabenzene anion. ^{cc} UQCISD/usp6-311+G(2df,p) on P/UQCISD/6-311G(d,p). Ref. 4. ^{dd} UQCISD/6-311+G(2df,p)/UQCISD/6-311G(d,p). Ref. 4. ^{ee} UQCISD/6-311+G(2d,p)/UQCISD/6-311G(d,p). Ref. 4. ^{ff} MP2/6-311G**//MP2/6-31G**. Ref. 7. ^{gg} Prior theoretical study of this radical at higher level than calculated here has not been found up to the present. ^{hh} We carried out calculations at highest level to confirm the anomalous values of the chlorine nuclei as suggested by Cramer et al. (ref. 7). The obtained $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ and $a_{\text{iso}}(^{35}\text{Cl})$ are as follows. (a) UQCISD/6-311G(d,p)/UMP2/6-311G(d,p): 767.5 G, 6.7 G. (b) MP4(SDTQ)/6-311+G(d,p)/MP2/6-311G(d,p): 803.7 G, 4.2 G. (c) MP2/6-311G(d,p)/MP2/6-311G(d,p): 802.9 and 4.1 G, respectively. ⁱⁱ The experimental measurements demonstrate that only 2 of the 18 H(β) show hyperfine splitting.⁶⁹ In the present calculations, two possible conformations (eclipsed and staggered) have been taken into account. The staggered structure is the energetically most favorable and gives rise to only two hfcc values for the protons in close agreement with the experimental ones. ^{jj} For this radical, the only value of hfcc measured with precision is the value corresponding to the ^{31}P nucleus. The hfcc's of protons are only estimated, so that they have not been included in this table.

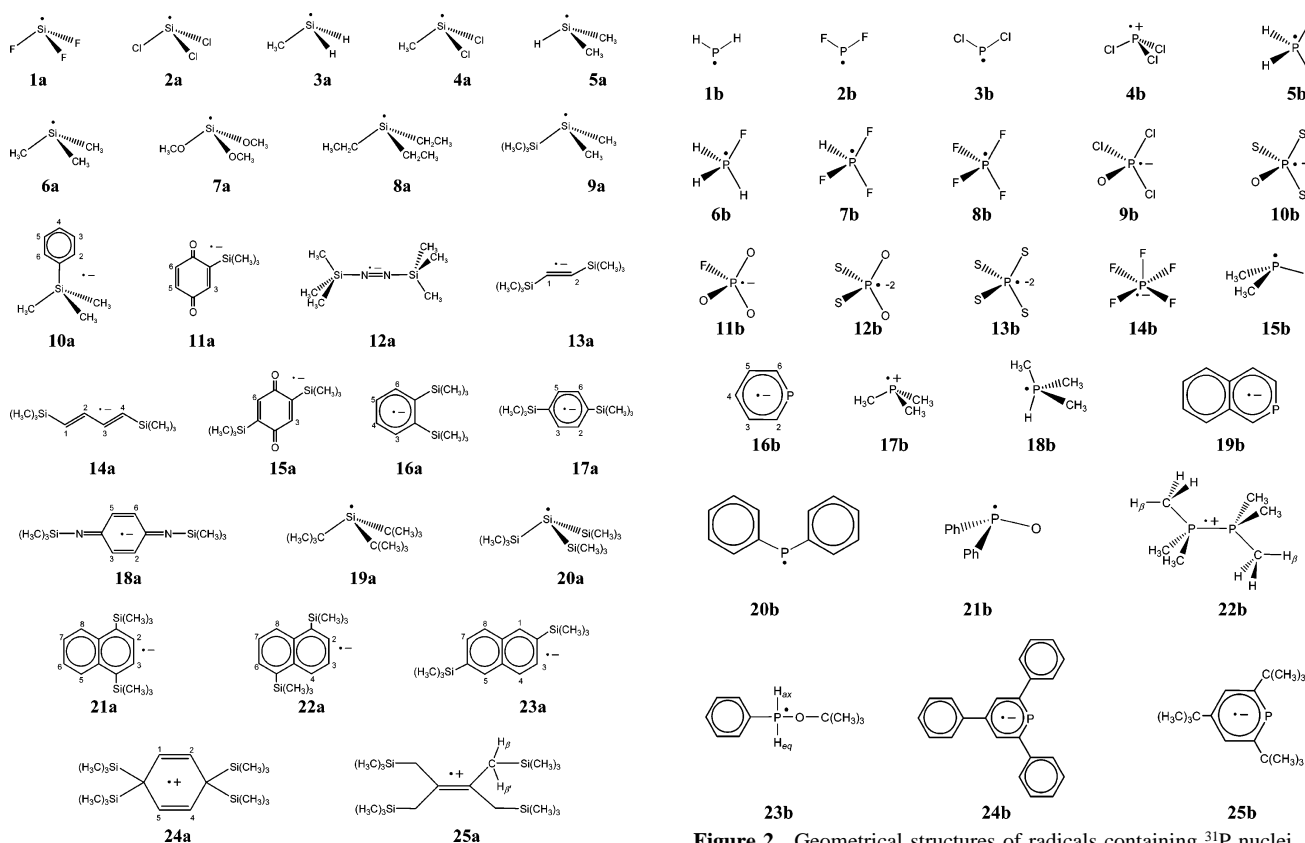
TABLE 3: Theoretical Hyperfine Coupling Constants (G) of Radicals Containing ^{33}S Nuclei at (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* and (B) B3LYP/cc-pVQZ^a (or cc-pVTZ^b)/B3LYP/6-31G* Level.^c (C) Other Theoretical Results.

no.	radical	state	energy (au)	nuclei	a_{iso} (theoretical)			experimental	
					A	B	C	a_{iso}	ref
1c	$\text{CH}_3\text{OS}^{\bullet d}$	$^2\text{A}''$	-513.344193 (-513.384300)	^{33}S ^3H	7.8 8.6	7.5 ^a 10.0	cc	8.0 11.6	(72)
2c	$\text{SF}_4\text{O}^{\bullet - e}$	$^2\text{A}_1$	-872.985857 (-873.066263)	^{33}S ^{19}F	314.3 136.4	335.7 ^a 135.2	cc	362.6 189.5	(73)
3c	$\text{C}_2\text{H}_2\text{NS}_2^{\bullet f}$	$^2\text{B}_1$	-928.558961 (-928.617706)	^{33}S ^{14}N	3.4 8.3	3.2 ^a 6.6	3.3 ^{dd} 11.20	4.2 10.7	(74)
4c	$\text{C}_2\text{N}_3\text{S}_3^{\bullet g}$	$^2\text{B}_1$	-1435.083854 (-1435.179284)	^{33}S ^{14}N	2.2 8.5	2.1 ^a 6.8	cc	3.3 11.2	(75)
5c	$\text{C}_4\text{N}_3\text{S}_2^{\bullet h}$	$^2\text{B}_1$	-1113.084187 (-1113.158541)	^{33}S ^{14}N	0.6 8.9	0.5 7.0	cc	0.8 12.1	(76)
6c	$\text{NO}_7\text{S}_2^{\bullet 2- i}$	$^2\text{B}_1$	-1377.817338 (-1377.988067)	^{33}S ^{14}N	-2.1 10.6	-2.0 ^a 9.0	cc	1.3 13.0	(77)
7c	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_2^{\bullet + j}$	$^2\text{B}_{3u}$	-950.991842 (-951.005104)	^{33}S ^4H	7.9 -3.0	7.1 ^a -2.9	cc	9.8 2.8	(78)
8c	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NS}_2^{\bullet k}$	$^2\text{B}_1$	-1082.258088 (-1082.329918)	^{33}S ^{14}N	3.1 8.7	2.7 ^a 6.9	cc	3.9 11.0	(74)
9c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S}^{\bullet l}$	$^2\text{A}'$	-780.351306 (-780.433711)	$^4\text{H}_{\text{av}}$ ^{33}S	-0.6 61.2	-0.5 65.8 ^a	cc	0.6 83.2	(79)
				$^2\text{H}_{\text{o}}$ $^2\text{H}_{\text{m}}$	1.0 0.5	1.0 0.5		1.1 0.3	(80)
10c	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4^{\bullet + m}$	$^2\text{B}_{3u}$	-1823.667990 (-1823.769840)	$^1\text{H}_{\text{p}}$ ^{33}S	-0.4 3.5	-0.4 3.2 ^a	cc	0.5 4.3	(81)
				^4H $^{13}\text{C}_{1,2}$	-1.3 1.6	-1.2 1.0		1.3 2.9	
11c	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4^{\bullet + n}$	$^2\text{A}_1$	-1823.624053 (-1823.724972)	^{33}S ^4H	3.5 -1.2	3.1 ^a -1.1	cc	4.2 0.3	(82)
12c	$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2^{\bullet + o}$	$^2\text{B}_1$	-1104.699285 (-1104.768724)	^{33}S $^1\text{H}_{2,3}$	7.6 -3.1	6.4 ^a -2.9	cc	9.4 3.3	(78)
				$^1\text{H}_{5,8}$ $^1\text{H}_{6,7}$	<0.1 -1.2	-0.3 -1.3		0.2 1.1	
13c	$\text{C}_8\text{O}_4\text{S}_4^{\bullet - p}$	$^2\text{A}_2$	-2198.881401 (-2198.942731)	$^{33}\text{S}_{2,6}$ $^{33}\text{S}_{4,8}$	-0.8 -1.0	-0.8 ^b -1.1	cc	0.8 1.4	(83)
				$^{13}\text{C}_{1,3,5,7}$ $^{13}\text{C}_{3a,4a,7a,8a}$	-2.3 2.9	-2.5 1.0		2.0 4.1	
14c	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2^{\bullet + q}$	$^2\text{A}_2$	-1180.975563 (-1181.014295)	$^4\text{H}_{\text{O}}$ ^{33}S	-2.2 5.2	-1.4 5.9 ^b	cc	3.6 7.2	(84)
				$^1\text{H}_{3,8}$ $^1\text{H}_{4,7}$	-4.0 1.0	-3.8 1.0		4.6 1.0	
15c	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{S}_4^{\bullet + t'}$	$^2\text{A}_u$	-1976.196989 (-1976.270890)	$^1\text{H}_{5,6}$ $^{33}\text{S}_{1,2,5,6}$	-5.4 3.6	-5.0 4.2 ^b	cc	5.5 4.4	(84)
16c	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}^{\bullet + s}$	$^2\text{B}_1$	-935.426922 (-935.462232)	$^1\text{H}_{3,4,7,8}$ ^{33}S	-1.3 8.4	-1.2 9.3 ^b	cc	1.5 11.9	(78)
				$^1\text{H}_{1,8}$ $^1\text{H}_{2,7}$	-0.1 -1.3	-0.1 -1.2		0.6 1.0	
17c	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2^{\bullet + t}$	$^2\text{A}_1$	-1258.394958 (-1258.441314)	$^1\text{H}_{3,6}$ $^1\text{H}_{4,5}$	-1.8 0.3	-1.8 0.3		2.1 0.3	
				^{33}S $^1\text{H}_{1,4,5,8}$	7.1 0.1	7.8 ^b <0.1	cc	9.2 0.1	(78)
18c	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_2^{\bullet + u}$	$^2\text{A}_u$	-1334.657921 (-1334.706181)	$^1\text{H}_{2,3,6,7}$ ^{33}S	-1.3 4.4	-1.2 5.0 ^b	cc	1.3 5.3	(85)
				$^1\text{H}_{2,7}$ $^1\text{H}_{3,8}$	-2.1 -1.1	-1.9 -1.1		1.8 1.3	
19c	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_2^{\bullet + v}$	$^2\text{B}_1$	-1334.626477 (-1334.669514)	$^1\text{H}_{5,10}$ $^1\text{H}_{4,9}$	-1.5 -1.1	-1.4 -1.0		1.7 1.3	
				$^{33}\text{S}_{1,4}$ $^1\text{H}_{2,3}$	6.2 -1.9	6.9 ^b -1.7	cc	8.3 2.1	(86)
20c	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_4^{\bullet + w}$	$^2\text{A}_1$	-2131.073034 (-2131.145515)	$^1\text{H}_{5,10}$ $^1\text{H}_{7,8}$	-0.3 -0.7	-0.3 -0.7		0.3 0.5	
				^{33}S $^1\text{H}_{10,11,14,15}$	3.3 -0.5	3.7 ^b -0.5	cc	4.1 0.5	(81) ^{ee}
21c	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_4^{\bullet + x}$	$^2\text{B}_{1u}$	-1981.005607 (-1981.076234)	$^1\text{H}_{9,12,13,16}$ ^{33}S	-0.1 3.2	-0.1 3.6 ^b	cc	0.2 4.0	(81)
22c	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2^{\bullet + y}$	$^2\text{B}_1$	-1488.347465 (-1488.393739)	^{12}H ^{33}S	0.9 4.1	0.8 4.5 ^b	cc	0.7 4.6	(85) ^{ee}
				$^1\text{H}_{1,12}$ $^1\text{H}_{2,11}$	-0.8 -2.6	-0.7 -2.5		0.9 2.5	
				$^1\text{H}_{5,8}$ $^1\text{H}_{4,9}$	-0.7 -0.2	-0.6 -0.2		0.7 0.3	
				$^1\text{H}_{6,7}$	-0.8	-0.8		0.9	

TABLE 3: (Continued)

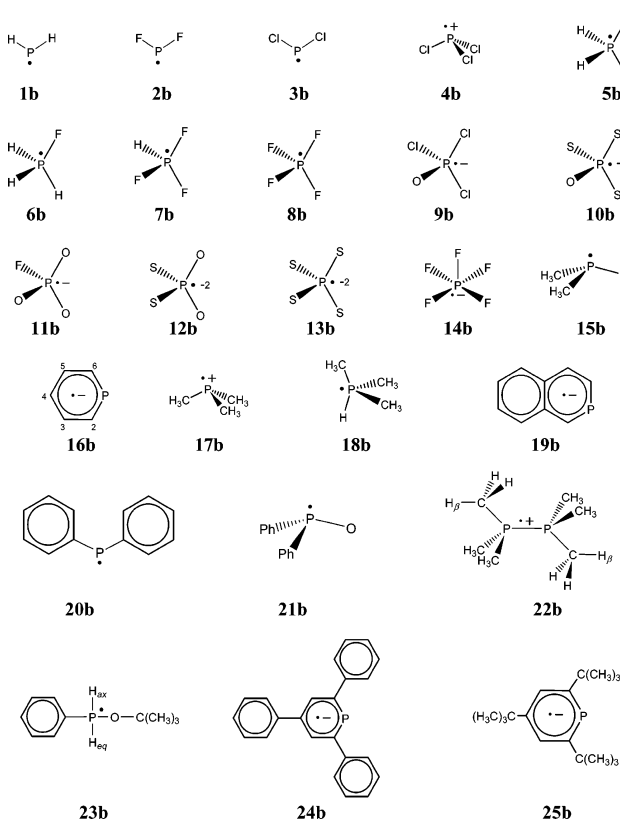
no.	radical	state	energy (au)	nuclei	a_{iso} (theoretical)			experimental	
					A	B	C	a_{iso}	ref
23c	$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{S}_4^{+ \cdot z}$	$^2\text{A}_2$	-2283.579796 (-2283.664682)	4^{33}S $^1\text{H}_{4,5,10,11}$ $^1\text{H}_{3,6,9,12}$	2.4 -0.5 -0.7	2.9^b -0.4 -0.7	cc	3.4 0.6 0.6	(84)
24c	$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{O}_2\text{F}_{12}\text{S}^{\cdot aa}$	$^2\text{A}''$	-2363.789244 (-2363.799853)	^{33}S 2^1H_{m} 9^1H 12^{19}F ^{33}S	11.0 0.7 0.1 0.7 16.8	12.7^b 0.6 0.1 0.6 15.2^b	cc	15.7 0.8 0.2 0.6 14.8	(87) ^{ff}
25c	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{S}^{\cdot bb}$	$^2\text{A}'$	-1101.074941 (-1101.821176)						(88)

^a (B3LYP/cc-pVQZ//B3LYP/6-31G*). ^b (B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G*). ^c The corresponding energies are shown in parentheses. ^d Methylsulfinyl. ^e Tetrafluoro- λ^4 -sulfane oxide anion. ^f 1,3,2-Dithiazo-2-yl. ^g 1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalenyl. ^h 4,5-Dicyano-1,3,2-dithiazo-2-yl. ⁱ Peroxylamine disulfonate dianion. ^j 1,4-Dithiin cation. ^k 1,3,2-Benzodithiazolyl. ^l Phenylsulfonyl. ^m Tetrathia-tetrahydrofulvalene cation. ⁿ 1,4,5,8-Tetrathiatetraline cation. ^o Benzo-1,4-dithiin cation. ^p Dithieno[3,4-b;3',4'-e]paradithiin-1,3,5,7-tetraone anion. ^q 1,2-Dithiaacenaphthene cation. ^r 1,2,5,6-Tetrathiapyracene cation. ^s Phenoxathiine cation. ^t Thianthrene cation. ^u 1,6-Dithio-1,6-dihydropyrene cation. ^v Acenaphtho[1,2-b][1,4]dithine cation. ^w Dibenzo-TTF cation. ^x Tetramethyl-TTF cation. ^y 3,10-Dithia-3,10-dihydroperylene cation. ^z 1,2,5,6-Tetrathiadibenzo[c,i]pyracene cation. ^{aa} 4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetrakis(trifluoromethyl)-6,8-dihydro-2H- λ^3 -[1,2]oxathiolo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoxathiole. ^{bb} 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylthiyl. ^{cc} Prior theoretical study of this radical at higher level than calculated here has not been found up to the present. ^{dd} B3LYP/6-31G(df,p)//B3LYP/6-31G(d). Ref 33. ^{ee} New assignment. ^{ff} In the original paper, one ^{13}C hfcc of 9.9 G is given for C_1 , obtained for spectrum simulation approach, supposing the natural abundance (1.1%) of ^{13}C . The calculations, however, give rise to higher spin densities at the four carbons supporting the fluorine atoms other than the C_1 . We think that the procedure to obtain the hfcc of ^{13}C is not well-supported. For this reason, it is not included in this table.

Figure 1. Geometrical structures of radicals containing ^{29}Si nuclei.

(G) values for the first subset (all nuclei) and the last subset (^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S nuclei), respectively. In each figure, we represent the points of the corresponding hfcc values, the bisectrix (solid line), and both slopes of linear regression (dotted line for TZVP and dashed line for cc-pVQ(T)Z). Moreover, to clarify the above representation, we enclose an amplified area ranging from 0 to 25 G.

Results of linear regression analysis for the subsets described above and considering both TZVP and cc-pVQ(T)Z basis sets are summarized in Table 4. This table contains seven well-defined columns, corresponding to the regression analysis of

Figure 2. Geometrical structures of radicals containing ^{31}P nuclei.

the eight subsets considered. The first column shows the name of the subset, the second gives the number of points (N) considered for the regression analysis, and the rest of the columns correspond to the results of this analysis: slope, intercept, correlation coefficient (R^2), mean absolute deviation (MAD), and range data. The MAD only considers the absolute value, so that all deviations are converted to positive numbers, added, and then averaged. We have defined the employed MAD for our calculations in the bottom of Table 4. It is important to notice that error expressed as a percentage basis is very coherent and intuitive, but this procedure gives rise to serious difficulties with hfcc's that are very small or nearly zero. For this reason,

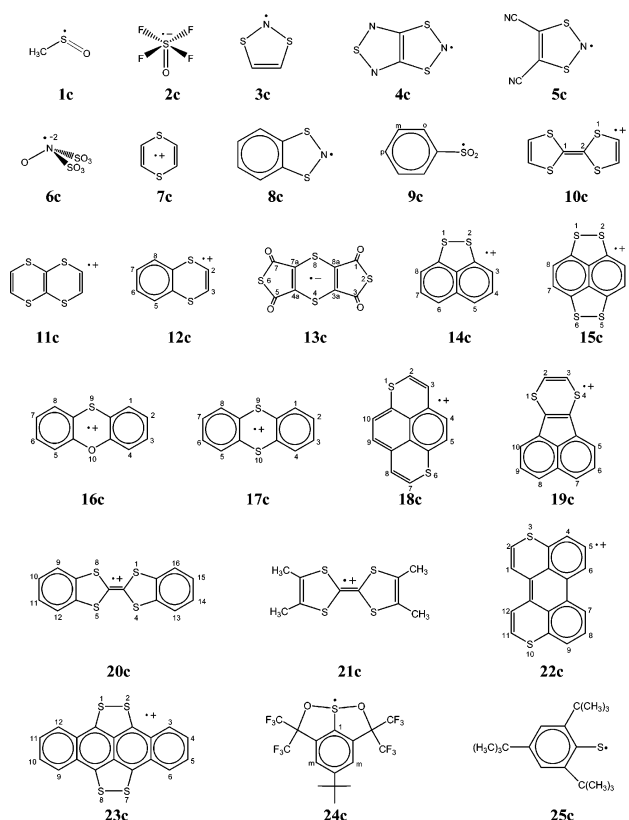


Figure 3. Geometrical structures of radicals containing ^{33}S nuclei.

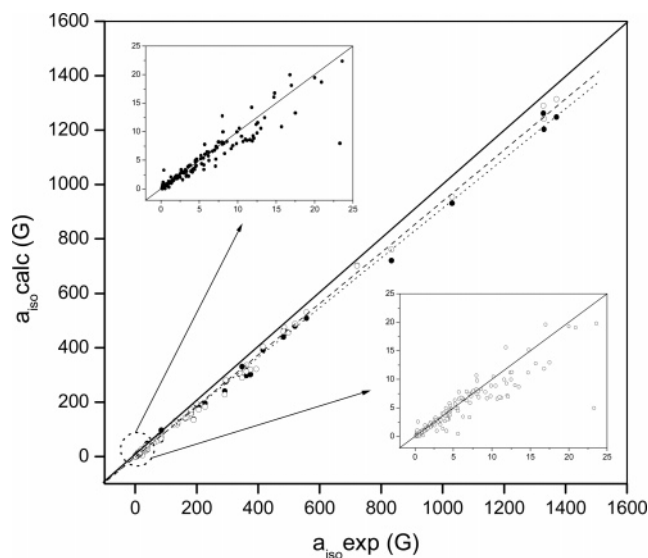


Figure 4. Plot of theoretical vs experimental hfcc's for all nuclei of studied radicals, calculated using B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* (full circles) and B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G* (open circles). In this figure, the linear fits are indicated by dotted line for the TZVP basis set and by dashed line for the cc-pVQ(T)Z one. The parameters of the best linear functions are listed in Table 4. The insets expand the region from 0 to 25 G.

we think that this methodology for manipulating errors is not adequate in this study, because we have a very wide range of hfcc's and some of them have extremely small values.

In general, both DFT schemes yield hfcc's reasonably close to the experimental values. All the R^2 values are higher than 0.9988, except for nuclei of sulfur compounds, in which R^2 ranges between 0.9947 and 0.9969.

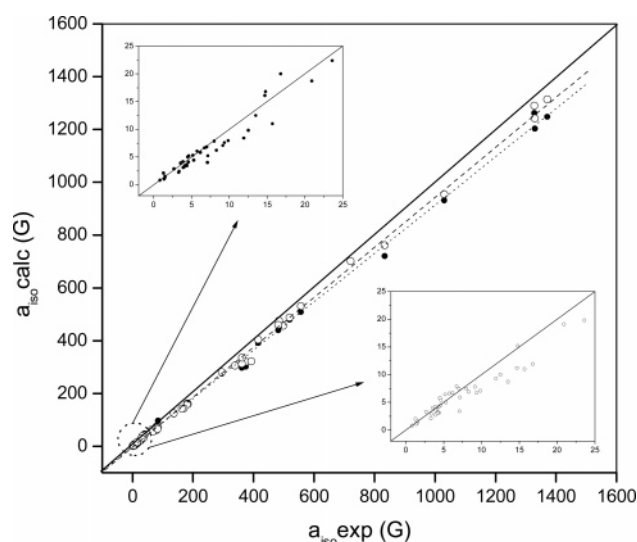


Figure 5. Plot of theoretical vs experimental hfcc's for ^{29}Si , ^{31}S , and ^{33}S nuclei of studied radicals, calculated using B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* (full circles) and B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G* (open circles). In this figure, the linear fits are indicated by dotted line for the TZVP basis set and by dashed line for the cc-pVQ(T)Z one. The parameters of the best linear functions are listed in Table 4. The insets expand the region from 0 to 25 G.

TABLE 4: Regression Analysis for Predictions of hfcc's (G) at (A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* and (B) B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G* Levels

	<i>N</i>	slope	intercept	R^2	MAD ^a	range
(A) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*						
all nuclei	206	0.913	−0.61	0.9990	8.2	1371
all nuclei of Table 1	75	0.913	0.09	0.9995	3.9	498
all nuclei of Table 2	52	0.916	−1.31	0.9988	23.4	1371
all nuclei of Table 3	79	0.832	−0.21	0.9969	2.3	363
only ^{29}Si nucleus	26	0.925	−0.79	0.9989	9.9	498
only ^{31}P nucleus	25	0.917	−2.32	0.9986	38.6	1358
only ^{33}S nucleus	26	0.862	−0.54	0.9993	3.9	363
(^{29}Si , ^{31}P , ^{33}S) nuclei	77	0.915	−1.42	0.9990	18.9	1371
(B) B3LYP/cc-pVQ(T)Z//B3LYP/6-31G*						
all nuclei	206	0.940	−1.90	0.9990	7.2	1371
all nuclei of Table 1	75	0.922	−0.04	0.9991	3.9	498
all nuclei of Table 2	52	0.948	−6.34	0.9989	19.8	1371
all nuclei of Table 3	79	0.878	−0.56	0.9947	2.1	363
only ^{29}Si nucleus	26	0.916	0.94	0.9994	9.2	498
only ^{31}P nucleus	25	0.952	−7.56	0.9991	27.9	1358
only ^{33}S nucleus	26	0.922	−0.82	0.9994	2.7	363
(^{29}Si , ^{31}P , ^{33}S) nuclei	77	0.946	−3.06	0.9993	14.2	1371

^a MAD (mean absolute deviation), defined as $(1/N)\sum_i^N |a_{\text{iso}}(\text{calc}) - a_{\text{iso}}(\text{exp})|$.

The slopes are close to 0.91 and 0.95 in both basis sets when all nuclei are considered. These slopes improve a great amount when Dunning's basis sets are used. However, for all nuclei of sulfur compounds, these large basis sets yield slopes lower than 0.9. The larger the rate range/MAD is, the lower the errors. The ranges of the compared hfcc's for phosphorus compounds is very wide (1371 G), whereas for sulfur compounds, it is smaller (363 G). The best values of hfcc's are obtained for sulfur compounds, because the rate range/MAD is larger (157.8 with TZVP and 172.9 with cc-pVQ(T)Z) than for silicon (127.7 for both basis sets) and phosphorus (58.6 and 69.2, respectively) compounds. The complete analysis for all nuclei can be considered excellent, because with 206 hfcc values, the rate range/MAD is the highest for both basis sets (167.2 and 190.4, respectively).

For three nuclei of the third row, ^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S , we have carried out a more complete analysis, obtaining good agreement between calculated and experimental data. The analysis for the third-row nuclei gives rise to similar results that when all nuclei are considered. The regression analysis yields slopes from 0.862 to 0.925 using the TZVP basis set and rises to 0.952 using the cc-pVQ(T)Z basis set. We think that the values compared in this work (77 hfcc's) comprise a large amount of data and it can be considered a significant statistic. The rate range/MAD is higher for sulfur nuclei with similar behavior to the subsets above considered for all nuclei of Tables 1–3 (^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S).

Several points should be singled out for comments about the chlorine nucleus from Figure 4. As can be seen in the insets of this figure, there is a point far away from the other points, which are closely spread around the ideal line, that corresponds to the ^{35}Cl nucleus in Cl_3P^+ (**4b**). This discrepancy may possibly be due to the interactions of this radical with the matrix used in the experimental measurements, as Cramer et al.⁷ have also suggested previously. On the other hand, the interaction of the unpaired electron with the large nuclear quadrupole of the ^{35}Cl nucleus makes the accurate determination of hfcc's very difficult.^{29a} To gain insight into the origin of this discrepancy, other calculations at higher computational levels have been carried out, leading to the data shown in the bottom of Table 2. As can be seen, all the calculations give rise to hfcc values for the ^{35}Cl nucleus in the range 4–7 G, very far from the data reported in ref 16. These theoretical results suggest that the corresponding experimental value should be revised.

Conclusions

A significant attempt to compare theoretical and experimental a_{iso} values of nuclei of the third row using DFT methods has been carried out. For this set of 75 radicals, 206 experimental hfcc's are available for 8 different nuclei of the first, second, and third rows, of which 77 data points correspond to a_{iso} (^{29}Si , ^{31}P , and ^{33}S). In the case of the ^{35}Cl nucleus, the number of hfcc's included is not sufficient to obtain conclusions. For this nucleus, there are very few data available in the literature.

DFT theory provides reliable predictions of the hfcc's of radicals even when not very large basis sets are used. The influence of the basis set appears to be more important than the hybrid functional used. On the other hand, the geometries of radicals are not very sensitive to the size of the basis set used in the geometry optimization. However, the conformational changes play an important role in the computation of hfcc's of some radicals, for which the optimized conformation used can be deduced by the symmetry data given in each table.

If we take into account the conclusions of ref 3, the EPR-III basis set,^{34a,b} in conjunction with the B3LYP hybrid functional, is the most useful scheme for hfcc calculation for nuclei of the first two rows, but it is not applicable to nuclei of the third row, because it has not been parametrized for them yet. For this reason, we think that the combination of the B3LYP functional with a TZVP basis set results in an excellent predictor of hfcc's for radicals of moderate and large size, including nuclei of the first, second, and third rows. The latter basis set provides hfcc values which as closer to the experimental ones as those obtained with the cc-pVQ(T)Z basis sets.

Acknowledgment. This work has been supported by the grant BQU2002-00582 of the Dirección General de Política Científica of MCYT (Spain).

References and Notes

- (1) (a) Carrington, A.; McLachlan, A. D., *Introduction to Magnetic Resonance*; Harper and Row: New York, 1967. (b) Orton, J. W., *Electron Paramagnetic Resonance*; Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1968. (c) Abraham, A.; Bleaney, B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*; Clarendon Press: Oxford, England, 1970. (d) Gerson, F., *High-Resolution ESR Spectroscopy*; Wiley: New York, 1970. (e) Atherton, N. M., *Principles of Electron Spin Resonance*; Ellis Horwood: New York, 1993. (f) Harriman, J. E., *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*; Academic Press: New York, 1978. (g) Slichter, C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1990. (h) Mabbs, F. E.; Collison, D., *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1992. (i) Weil, J. A.; Bolton, J. R.; Wertz, J. E., *Electron Spin Resonance. Elementary and Practical Applications*; Wiley-Interscience: New York, 1994. (j) Gerson, F.; Huber, W., *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- (2) Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V. G., Eds., *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- (3) (a) Hermosilla, L.; Calle, P.; Garcia de la Vega, J. M.; Sieiro, C., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1114. (b) Hermosilla, L.; Calle, P.; Sieiro, C., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 1421.
- (4) Nguyen, M. T.; Creve, S.; Eriksson, L. A.; Vanquickenborne, L. G., *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 537.
- (5) Nguyen, M. T.; Creve, S.; Vanquickenborne, L. G., *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3174.
- (6) Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*; Wiley: Chichester, 2002.
- (7) Cramer, C. J.; Lim, M. H., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5024.
- (8) Kaszynski, P., *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7615.
- (9) (a) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; (b) Yan, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1998**, *37*, 785.
- (10) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E., *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- (11) Wood, D. E.; Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1914. Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1930. Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9790.
- (12) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03*, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2004.
- (13) Apeloig, Y.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Yuzefovich, M.; Bendikov, M.; Shames, A. I., *Appl. Magn. Reson.* **2000**, *18*, 425.
- (14) Guerra, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11926.
- (15) Guerra, M., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 251.
- (16) Aagaard, O. M.; Waal, B. F. M. D.; Cabbolet, M. J. T. F.; Janssen, R. A. T., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 614.
- (17) Janssen, R. A. J.; Aagaard, O. M.; van der Woerd, M. J.; Buck, H. M., *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 127.
- (18) Bentrude, W. G., *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 117.
- (19) Davies, A. G.; Griller, D.; Roberts, B. P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 993.
- (20) Giles, J. R. M.; Roberts, B. P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 1211.
- (21) (a) Nakanishi, A.; Nishikida, K.; Bentrude, W. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6403. (b) Nakanishi, A.; Nishikida, K.; Bentrude, W. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6398.
- (22) Watts, G. B.; Griller, D.; Ingold, K. U., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8784.
- (23) Aagaard, O. M.; Janssen, R. A. J.; Buck, H. M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 262.
- (24) Aagaard, O. M.; Janssen, R. A. J.; Waal, B. F. M. D.; Buck, H. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 938.
- (25) Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Lucken, E. A. C., *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 677.
- (26) Colussi, A. J.; Morton, J. R.; Preston, K. F., *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1855.

- (27) (a) Geoffroy, M.; Rao, G.; Tancic, Z.; Bernardinelli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2826. (b) Geoffroy, M.; Jouaiti, A.; Terron, G.; Cattani-Lorente, M.; Ellinger, Y. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8241.
- (28) (a) Hamerlinck, J. H. H.; Schipper, P.; Buck, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5679. (b) Hamerlinck, J. H. H.; Schipper, P.; Buck, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 385.
- (29) (a) Janssen, R. A. J.; Buck, H. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 459. (b) Janssen, R. A. J.; Sonnemans, M. H. W.; Buck, H. M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3694. (c) Janssen, R. A. J.; Sonnemans, M. H. W.; Buck, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6145. (d) Janssen, R. A. J.; Kingma, J. A. J. A.; Buck, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3018. (e) Janssen, R. A. J.; van der Woerd, M. J.; Aagaard, O. M.; Buck, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6001.
- (30) Krusic, P. J.; Mahler, W.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6033.
- (31) Schipper, P.; Jansen, E. H. J. M.; Buck, H. M. *Top. Phosphorus Chem.* **1977**, *9*, 407.
- (32) Symons, M. C. R.; Petersen, R. L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, *75*, 210.
- (33) Mattar, S. B. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 545.
- (34) (a) Rega, N.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11060. (b) Barone, V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11659.
- (35) Merritt, M. V.; Fessenden, R. W. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2353.
- (36) Hesse, C.; Leray, N.; Roncin, J. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 749.
- (37) Sharp, J. H. S.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3084.
- (38) Krusic, P. J.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3938.
- (39) Bennett, S. W.; Eaborn, C.; Hudson, A.; Jackson, R. A.; Root, K. D. *J. J. Chem. Soc. A* **1970**, 348.
- (40) Cooper, J.; Hudson, A.; Jackson, R. A. *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 209.
- (41) Johnson, K. M.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1111.
- (42) Gerson, F.; Heinzer, J.; Bock, H.; Alt, H.; Seidl, H. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 707.
- (43) Gerson, F.; Krynitz, U.; Bock, H. *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2512.
- (44) Krynitz, U.; Gerson, F.; Wiberg, N.; Veith, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 755.
- (45) Alt, H.; Bock, H.; Gerson, F.; Heinzer, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 941.
- (46) Gerson, F.; Krynitz, U.; Bock, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 767.
- (47) Chatgililoglu, C. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1229.
- (48) Chatgililoglu, C.; Rossini, S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 298.
- (49) Bock, H.; Kaim, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4429.
- (50) Dunning, T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaeffer, H. F., III, Ed.; Plenum Press: New York, 1976; Vol. 3.
- (51) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- (52) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- (53) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- (54) Guerra, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1817.
- (55) Davies, P. B.; Russell, D. K.; Thrush, B. A. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *44*, 421.
- (56) Nelson, W.; Jackel, G.; Gordy, W. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 4572.
- (57) Bonazzola, L.; Michaut, J. P.; Roncin, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4829.
- (58) Colussi, A. J.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2004.
- (59) Mishra, S. P.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 139.
- (60) Picone, R. F.; Raynor, J. B.; Ward, T. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 392.
- (61) Begum, A.; Subramanian, S.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1323.
- (62) Boate, A. R.; Colussi, A. J.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 135.
- (63) Begum, A.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, *69*, 43.
- (64) Gerson, F.; Plattner, G.; Ashe, A. J., III; Maerkl, G. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 601.
- (65) Nishikida, K.; Williams, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5462.
- (66) Jongsma, C.; de Graaf, H. G.; Bickelhaupt, B. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1267.
- (67) Fullam, B. W.; Mishra, S. P.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2145.
- (68) Roberts, B. P.; Singh, K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 31.
- (69) Iwaizumi, M.; Kishii, T.; Watari, F.; Isobe, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3483.
- (70) Davies, A. G.; Parrot, M. J.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 973.
- (71) Gerson, F.; Merstetter, P.; Pfenninger, S.; Maerkl, G. *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 384.
- (72) Nishikida, K.; Williams, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4781.
- (73) Christe, K. O.; Dixon, D. A.; Goldberg, I. B.; Schack, C. J.; Walther, B. W.; Wang, J. T.; Williams, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1129.
- (74) Preston, K. F.; Sandall, J. P. B.; Sutcliffe, L. H. *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 755.
- (75) Wolmershauser, G.; Johann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 920.
- (76) Wolmershauser, G.; Kraft, G. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 881.
- (77) Windle, J. J.; Wiersema, A. K. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1139.
- (78) Sullivan, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3618.
- (79) Geoffroy, M.; Lucken, E. A. C. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2719.
- (80) Davies, A. G.; Roberts, B. P.; Sanderson, B. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 626.
- (81) Cavara, L.; Gerson, F.; Cowan, D. O.; Lerstrup, K. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 141.
- (82) Bock, H.; Roth, B.; Lakshikanthan, M. V.; Cava, M. P. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, *21*, 67.
- (83) Gerson, F.; Wydler, C.; Kluge, F. *J. Magn. Reson.* **1977**, *26*, 271.
- (84) Bramwell, F. B.; Haddon, R. C.; Wudl, F.; Kaplan, M. L.; Marshall, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4612.
- (85) Gerson, F.; Gescheidt, G.; Knöbel, J.; Murata, I.; Nakasuji, K. *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 2065.
- (86) Bryce, M. R.; Lay, A. K.; Chesney, A.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Buser, U.; Gerson, F.; Merstetter, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 755.
- (87) Perkins, C. W.; Clakson, R. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3206.
- (88) Rundel, W.; Scheffler, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 220.

Long-Lived Radicals in the Postpolymerization of Methacrylic Monomers at Low Conversions

Nuria García,^{*,†} Pilar Tiemblo,[†] Laura Hermosilla,[‡] Carlos Sieiro,[‡] and Julio Guzmán[†]

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C., Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain and Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received April 1, 2005; Revised Manuscript Received July 5, 2005

ABSTRACT: The bulk radical polymerization of three methacrylic monomers, butyl, dodecyl, and 3-[tris-(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate, were studied in the dark period after previous illumination by ultraviolet light at $\lambda = 365$ nm. An important postpolymerization process took place in all the polymerization reactions. This indicates that, even at low monomer conversions, a certain and nonnegligible radical concentration remains after switching off radical production. Monomer concentration measurements by FT-IR spectroscopy in the dark period showed that long-lived radicals continued the polymerization up to conversions that, in some cases, were higher than 70%. The half-lifetimes of these macroradicals ranged from 300 to 14000 s. Kinetic expressions were developed to determine the fraction of living and dead polymer during the course of the postpolymerization. The SEC traces of the resulting polymers showed bimodal molecular weight distributions and extremely high-molecular-weight polymers obtained in the post-effect period. By means of both kinetic results and molecular weight distribution, the values of the radical concentration in the dark period, the average termination rate coefficient of the macroradicals, and the transfer constant to the monomer were determined for the different polymerizations reactions carried out.

Introduction

One of the most important tasks in free radical polymerization (FRP) is the accurate determination of the propagation (k_p) and termination (k_t) rate coefficients involved in these reactions, as both coefficients control the reaction kinetics and the final polymer properties.

In this sense, obtaining reliable k_p values seemed to be feasible by means of electronic paramagnetic resonance (EPR) or the IUPAC-recommended pulsed-laser polymerization in conjunction with size-exclusion chromatography (PLP-SEC) technique,^{1,2} taking into account some previous recommendations to avoid uncertainties in the resulting values. However, the picture has become more complex because of the introduction of the non-obvious but experimentally observed chain-length dependency on k_p . This dependency, which was first proposed by Hayden and Melville,³ has come to be one of the most controversial FRP topics.^{4–7}

On the other hand, the influence of chain length on k_t is generally assumed. Nowadays, the termination reaction is accepted to be diffusion controlled even from the first stages of the polymerization reaction. The diffusion mechanisms involved in polymerization are translational diffusion of the mass center and segmental diffusion. Because of these diffusive processes, the chain length of the growing macroradicals has a strong influence on k_t , and therefore, in principle, it is only possible to determine an average value of this magnitude for conventional steady-state FRP experiments. Many theoretical and experimental researchers have studied this influence by developing new models and

experiments that express quantitatively the effects of conversion and chain length on k_t .^{8–13}

The shortcomings to studying radical reactivity arise from radical instability and chain-length inhomogeneity of the radicals involved in polymerization reactions. This precludes an appropriate determination of characteristic k_t values corresponding to the reaction between radicals of similar chain length. One way to carry out this study would be the determination of the termination rate coefficients between long-lived radicals. In this sense, long-lived propagating radicals were observed for reactions at high conversion or cross-linked media, where bimolecular termination of polymer radicals is depressed¹⁴ and also for photopolymerization of certain monomers in the gel formed by hydroxystearic acid.¹⁵ In the last case, postpolymerization in the dark of di-2-ethylhexyl itaconate was observed, and the resulting polymers had bimodal molecular weight distributions due to the generation of low-molecular-weight polymer during the photoinduced polymerization and high-molecular-weight polymer during the postpolymerization in the dark.

Karatekin, O'Shaughnessy and Turro¹⁶ theoretically analyzed a reacting radical–macroradical system to determine the exponents for the universal scaling laws for sufficiently high polymerization degrees, which had earlier been predicted by different theories.^{17–19} They proposed a polymerization experiment in which short radicals and macroradicals would be simultaneously generated. After a certain time, the short radicals disappear, and by measuring the surviving macroradicals lifetime, it would be possible to determine the exponent in the scaling law that relates k_t and chain length.

Taking into account the aforementioned considerations, in polymerization reactions in which long chain macromolecules are obtained, a certain quantity of radicals with a long average lifetime should exist.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: ngarcia@ictp.csic.es.

[†] Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C.

[‡] Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid.

Therefore, polymerization should proceed in the absence of a source of radicals that initiate the reaction. Thus, very high-molecular-weight polymers can be prepared by conventionally creating a sufficient amount of radicals and then leaving the persistent radicals to continue the reaction.

The aim of our work is to perform an experimental approximation to the ideal scenario proposed by Karatekin et al.¹⁶ We have studied the polymerization of three methacrylic monomers with different average termination rate coefficients: butyl methacrylate (BMA), dodecyl methacrylate (DMA), and 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate (TRIS). After initiating the reaction during different illumination times using 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (DMPA), the monomer concentration in the dark was monitored by FT-IR. The conversion-time curves in the dark led to determining the k_t values for the reactions in which only macroradicals of approximately the same chain length are involved. Moreover, another goal of the present work is the determination of the transfer constant to the monomer using two different strategies, the chain-length distribution (CLD) method, and by considering only the number-average molecular weights of the macromolecules grown in the dark period.

This work constitutes the first stage of a more extensive research leading to quantitatively evaluating the influence of chain length on termination rate coefficients for different polymerization reactions.

Experimental Section

Materials. Methacrylic monomers, butyl (BMA, Fluka, 99%), dodecyl (DMA, Fluka, 97%) and 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl (TRIS, Aldrich, 98%), were distilled under high vacuum before use. The photoinitiator, 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (DMPA, Aldrich, 99%), was used as received.

Polymerization Reactions. Monomer solutions (5 mL) with different DMPA concentrations of $3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3.8 \times 10^{-2} \text{ gr}$ in 5 mL) and $7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($9 \times 10^{-3} \text{ gr}$ in 5 mL) were prepared. The solutions were subjected to several freeze-pump out-thaw cycles to remove dissolved oxygen. The degassed solution (0.8 mL) was placed in a closed temperature-controlled optical cell (path length 0.5 mm) at 25 °C. The photopolymerization of the reaction mixture was performed inside an ultraviolet cross-linker (UPV, model CL-1000L) operating at $\lambda = 365 \text{ nm}$. The times of exposure to UV light ranged between 30 and 240 s, depending on the monomer, the initiator concentration, and the desired conversion. Thus, the conversion for BMA ([DMPA] = $7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) after 240 s of exposure was 11% and for DMA ([DMPA] = $7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) after 60 s of exposure was 10%. The monomer concentration was monitored by FT-IR spectroscopy (Spectrum One, Perkin-Elmer) in the region of the first overtone of C–H stretching vibrations, at around 6170 cm^{-1} . The first spectrum after UV light exposure, that gave the initial monomer conversion, was recorded in all the reactions 1 min after the illumination period. The sample was kept inside the IR cavity during the dark period, and the monomer concentration was sequentially registered. After a certain conversion was reached, the resulting polymer was precipitated in methanol containing traces of hydroquinone to prevent further polymerization and was isolated prior to SEC analysis.

Additional experiments at 25 °C with monomer solutions at DMPA concentration of $3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ were carried out to estimate the radical concentration during the illumination period. The monomer–initiator mixture in the optical cell was subjected to successive illumination periods, and monomer concentration was registered after each one.

Pulsed Laser Initiated Polymerizations. The k_p values for BMA, DMA, and TRIS were measured using the pulsed

laser polymerization technique, pioneered by Olaj et al.²⁰ A series of pulsed laser initiated bulk polymerizations was carried out at 25 °C in a closed temperature-controlled optical cell (path length 0.5 mm). Solutions of monomer (5 mL), with DMPA concentrations ranging between 2.4×10^{-2} and $6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3.0 \times 10^{-2} \text{ gr}$ and $7.7 \times 10^{-3} \text{ gr}$ in 5 mL), were prepared. DMPA decomposition was induced by laser pulses (Spectra Physics) at 351 nm with pulse repetition time, t_0 , of 0.3 s. The samples were subjected to laser pulsing for a period of time sufficient to convert around 3% of the monomer into polymer (in the case of BMA, [DMPA] = $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, after pulsing for 3 min, the conversion was 2%). Monomer conversion was monitored by FT-IR spectroscopy. The polymer was precipitated in methanol containing traces of hydroquinone in order to prevent further polymerization and was isolated prior to SEC analysis.

Size-Exclusion Chromatography Analysis. Molecular weight distributions (MWD) were determined by means of size-exclusion chromatography using a Waters 1515 HPLC pump, Waters 2414 refractive index detector, and a set of three Waters columns with nominal pore sizes of 10^2 , 10^4 , and 10^6 Å . The eluent was THF at 35 °C, pumped at $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The SEC setup was calibrated against polystyrene (PS) standards of narrow polydispersity (MW = 580 to $5 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Polymer Standards). Absolute molecular weights of the polymer samples were estimated via the principle of universal calibration²¹ using the Mark–Houwink parameters $K = 11.4 \times 10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $\alpha = 0.716$ for PS, $K = 14.8 \times 10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, and $\alpha = 0.664$ for poly(BMA), $K = 5.18 \times 10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $\alpha = 0.720$ for poly(DMA), and $K = 1.67 \times 10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $\alpha = 0.740$ for poly(TRIS) taken from the literature.^{22,23}

Electron Paramagnetic Resonance Measurements. Measurements of the radical concentration during the post-polymerization by electron paramagnetic resonance (EPR) were attempted. The polymerization reactions were carried out in 3-mm diameter quartz tubes, reproducing the same conditions as used for the reactions monitored by FT-IR spectroscopy. The same monomer–initiator solutions were exposed to UV light at 25 °C for identical times as described for the polymerization reactions. The spectra were recorded by using a Bruker ESP 300 spectrometer. To register the spectra, the conditions were: microwave frequency, 9.5 GHz; modulation frequency, 100 kHz; modulation amplitude, 3 G; conversion time, 40 ms; time constant, 655 ms; sweep time, 42 s; power, 6.32 mW; receiver gain 3×10^5 ; scan number, 20.

Results and Discussion

Determination of the Propagation Rate Coefficient. A previous determination of k_p values for the monomers studied in this work under the same reaction conditions is necessary to undertake a further kinetic analysis of the polymerization reactions. These values could have been taken from the literature, but an experimental determination was considered to be more convenient. The PLP-SEC technique was used for this purpose, and by applying this technique,²⁰ the propagation rate coefficient was derived according to eq 1,

$$L_1 = k_p \cdot c_M \cdot t_0 \quad (1)$$

where L_1 and t_0 denote the number of propagation steps and the time interval between two successive laser pulses, respectively, and c_M is the monomer concentration. L_1 is generally calculated from the position of the first inflection point of the MWD. The first derivative curves of the MWDs for BMA, DMA, and TRIS polymerization at 25 °C are depicted in Figure 1. The inflection points are located at molecular weights that fulfill the PLP-SEC consistency criteria.²⁰ According to eq 1, propagation rate coefficients were calculated from the molecular weights $M_1 = L_1 \cdot M_0$ (where M_0 is the monomer molecular weight) at the position of the first

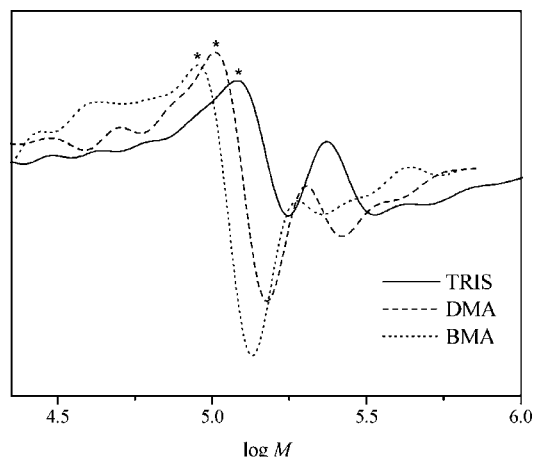


Figure 1. First derivative curves, $d(w(\log M)/d(\log M))$, of MWDs obtained for pulsed-laser-initiated bulk polymerizations of butyl methacrylate (BMA), dodecyl methacrylate (DMA), and 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate (TRIS). Pulse time interval was always 0.3 s and temperature was 25 °C. The asterisks point out the first inflection points that were used to calculate the k_p values by eq 1.

inflection point, which are pointed out as asterisks in Figure 1. The k_p values obtained for bulk polymerizations of BMA, DMA, and TRIS are gathered in Table 1, and for comparison, k_p values from literature are also included in this table. Our k_p values agree fairly well with literature data for TRIS and BMA polymerizations at 25 °C.^{23,24} In the case of DMA, critically evaluated k_p values for this monomer²⁴ are higher than those obtained in this work. A careful revision of literature data reveals that, for DMA,²⁴ k_p values were derived from PLP experiments at t_0 values, which were significantly lower than those used in our experiments, whereas for BMA²⁴ and TRIS,²³ the differences in the applied t_0 are not so pronounced (the range of applied t_0 for literature data is listed in Table 1). The problems associated with the broadening in SEC traces for PLP experiments at high t_0 are well-known, and the discrepancy with literature data might be attributed to this fact. However, it goes without saying that the t_0 values used for PLP experiments are directly related to the chain length reached by the resulting polymer, in such a way that the higher the t_0 , the larger the polymer chain length. Therefore, a chain-length dependency of k_p cannot be ruled out, but the discussion of this event is beyond of the scope of this work.

Kinetics During the Photoinduced Polymerization. The stationary radical concentration, $[R]_{ph}$, during the photoinduced FRP can be estimated by plotting the changes in monomer concentration with illumination time according to eq 2, given that k_p is known

$$\ln \frac{[M]_{0,ph}}{[M]_{ph}} = k_p [R]_{ph} t \quad (2)$$

where $[M]_{0,ph}$ and $[M]_{ph}$ are the initial and instantaneous monomer concentrations during the photoinduced polymerization period, respectively. The conversion-time data for bulk photopolymerizations of BMA, DMA, and TRIS at the same temperature and initiator concentration are plotted in Figure 2.

In Figure 2, it is possible to distinguish for all the monomers a defined steady-state region, during which radical concentration is constant, and therefore, eq 2

Table 1. Propagation Rate Coefficients, k_p , Derived from PLP-SEC Experiments at 25 °C ($t_0 = 0.3$ s) for Butyl Methacrylate (BMA), Dodecyl Methacrylate (DMA), and 3-[Tris(trimethylsilyloxy)silyl] Propyl Methacrylate (TRIS)^a

monomer	k_p (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_p (literature) ^{b/} (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	t_0 (literature) ^{c/} (s)	ref
BMA	334	367	0.040–0.4	24
DMA	392	515	0.037–0.222	24
TRIS	433	460	0.1–1.0	25

^a The resulting values are the average of three experiments (standard deviation was less than 10%). ^b Benchmark k_p values from literature. ^c Range of applied t_0 for literature k_p values.

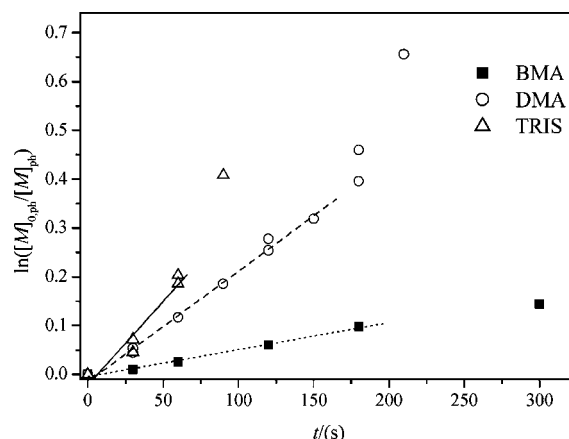


Figure 2. Conversion-time curves for butyl methacrylate (BMA), dodecyl methacrylate (DMA), and 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate (TRIS) photoinitiated polymerizations at 25 °C and DMPA concentration of 3×10^{-2} mol·L⁻¹. Straight lines are linear fits for the steady-state region.

can be applied. $[R]_{ph}$ is directly obtained from the slopes of the straight lines drawn in Figure 2 for the steady-state region. The resulting values for $[R]_{ph}$ are listed in Table 2. These values, which are in agreement with those found for photoinitiated polymerizations under similar reaction conditions,¹² are higher for TRIS and DMA than for BMA. This trend is explained by a higher k_t value for BMA than for DMA and TRIS under steady-state conditions.

Postpolymerization in the Dark. In the postpolymerization experiments performed in this work, the changes with time of the monomer concentration in the dark are measured after the steady-state is interrupted by switching off the primary radical production. The kinetics of the three monomers at different initial conversions during the illumination period are shown in Figures 3–5. The kinetic curves reveal that the monomer conversion in the dark time is considerably high, even at very low initial polymer concentration (less than 5%). This indicates that the concentration of radicals that survive after switching off the light is low but significant. TRIS exhibits the highest conversions at the postpolymerization process. As an example, Figure 6 shows the postpolymerization of TRIS after interrupting the illumination at an initial conversion of 10%. The monomer consumption proceeds in the dark up to 53% of conversion at a reaction time of 63000 s. After that, a sharp increase in the polymerization rate is observed, probably because of the size reached by the macroradical chain length and the high viscosity of the reaction medium.

From the slopes of the kinetic curves at $t = 0$, it is derived that TRIS and DMA exhibit higher polymeri-

Table 2. Experimental Information and Results for the Polymerization Experiments of Butyl Methacrylate (BMA), Dodecyl Methacrylate (DMA), and 3-[Tris(trimethylsilyloxy)Silyl] Propyl Methacrylate (TRIS) during Photopolymerization and Postpolymerization Times

monomer	[DMPA]/ (mol·L ⁻¹)	x_{ph}^a	x_{dark}^b	$10^6 [R]_{ph}^c/$ (mol·L ⁻¹)	$k_p/\langle k_t \rangle$	$\langle k_t \rangle/$ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	$10^7 [R]_0^d/$ (mol·L ⁻¹)	$\tau^e/$ (s)
BMA	0.007	0.11	0.06	1.66	0.058	5740	0.36	4894
DMA	0.03	0.04	0.03	5.79	0.008	45745	0.78	281
DMA	0.007	0.10	0.09		0.236	1661	0.42	14507
DMA	0.03	0.37	0.29	5.79	0.302	1297	1.14	6763
TRIS	0.03	0.05	0.05	7.92	0.021	21030	0.42	1146
TRIS	0.007	0.10	0.74		0.281	1542	0.46	14253
TRIS	0.03	0.18	0.29	7.92	0.168	2573	1.09	3565

^a Conversion during photopolymerization. ^b Conversion during postpolymerization in the dark. ^c Stationary radical concentration during photopolymerization. ^d Initial radical concentration in the postpolymerization. ^e Half-lifetimes for the surviving radicals during postpolymerization.

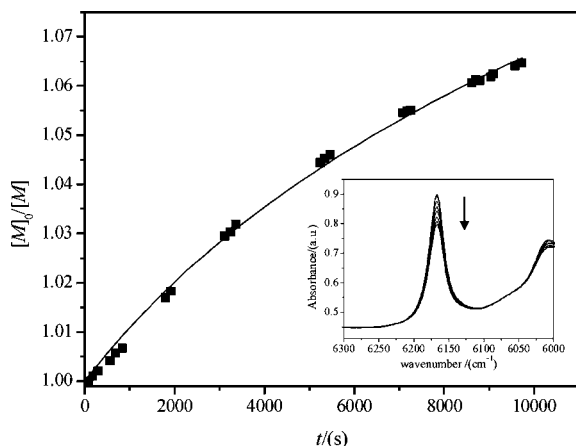


Figure 3. Changes in monomer concentration with time for butyl methacrylate bulk polymerization in the dark after an illumination period in which the monomer conversion was 11%. The solid line represents the best fit for the experimental data according to eq 5. Plotted in the insert is an example of the absorbance spectral series for a 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate postpolymerization experiment during which a conversion of 29% was reached.

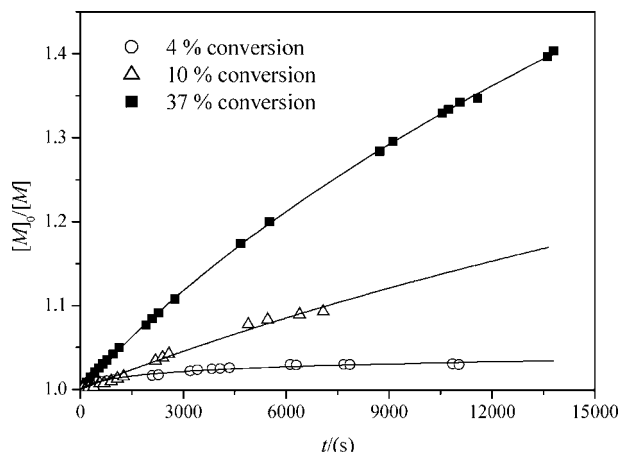


Figure 4. Changes in monomer concentration with time for dodecyl methacrylate bulk polymerizations in the dark after illumination periods in which the monomer conversions were 4, 10, and 37%. The solid lines represent the best fits for the experimental data according to eq 5.

zation rates than BMA at similar initial conversions, though a deeper insight into the kinetics is required.

For the postpolymerization reactions, the polymerization rate is given by eq 3

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [R][M] \quad (3)$$

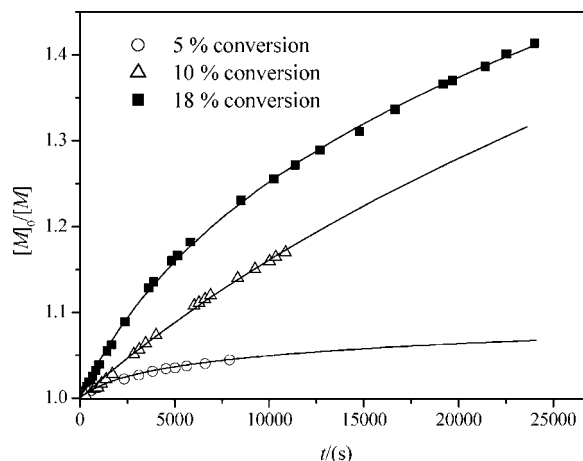


Figure 5. Changes in monomer concentration with time for 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate bulk polymerizations in the dark after illumination periods in which the monomer conversions were 5, 10, and 18%. The solid lines represent the best fits for the experimental data according to eq 5.

where $[M]$ and $[R]$ represent the monomer concentration in the dark period and the radical concentration of living chains, respectively.

Under ideal conditions, the termination rate can be described by eq 4.

$$-\frac{d[R]}{dt} = \langle k_t \rangle [R]^2 \quad (4)$$

The integrated equation that can be derived from eqs 3 and 4, assuming that k_p and $\langle k_t \rangle$ remain constant is

$$\frac{[M]_0}{[M]} = (1 + \langle k_t \rangle [R]_0 t)^{k_p/\langle k_t \rangle} \quad (5)$$

where $[M]_0$ is the initial monomer concentration after switching off the light, $\langle k_t \rangle$ is the average termination rate coefficient of the surviving macroradicals after the illumination period, and $[R]_0$ is the radical concentration at the beginning of the dark period.

Nonlinear curve fitting of the experimental curves shown in Figures 3–5 using eq 5 leads to determining the $\langle k_t \rangle [R]_0$ and $k_p/\langle k_t \rangle$ values for each postpolymerization experiment. The resulting fitting curves are depicted in these figures. Knowing k_p , previously determined by PLP-SEC, the $\langle k_t \rangle$ and $[R]_0$ values are derived from the ratio $k_p/\langle k_t \rangle$ and from the product $\langle k_t \rangle [R]_0$. The values of the ratio $k_p/\langle k_t \rangle$, of $\langle k_t \rangle$ and of $[R]_0$, thus estimated for each postpolymerization experiment, are shown in Table 2. A first inspection of the results reveals

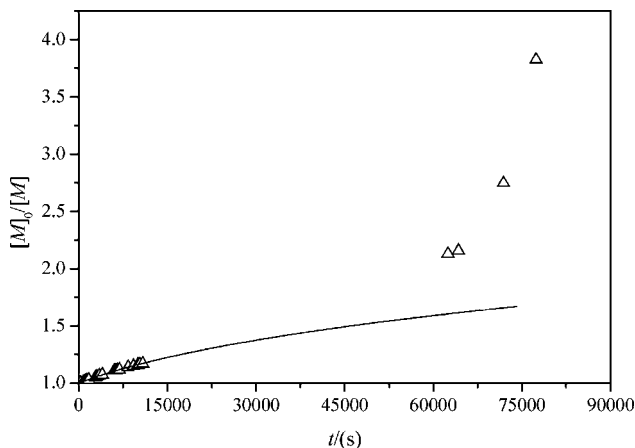


Figure 6. Changes in monomer concentration with time for 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propylmethacrylate bulk polymerization in the dark after an illumination period in which the monomer conversion was 10%. The solid line represents the best fit for the experimental data (only fitting up to 10000 s) according to eq 5.

that the $\langle k_t \rangle$ values are extremely low (in some cases lower than $5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at initial conversion lower than 10% where viscosity effects should be neglected) in comparison to those reported by others^{11,12,25} for polymerizations of these monomers. In addition, the $\langle k_t \rangle$ values decrease as monomer conversion increases during the photopolymerization time. This behavior can be ascribed to an increase of the reaction medium viscosity, which consequently lowers $\langle k_t \rangle$. On the other hand, the estimated $[R]_0$ values range from 1×10^{-7} to $4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. These values are over an order of magnitude lower than those found for the photopolymerization period, $[R]_{\text{ph}}$. An interesting finding is that the $[R]_0$ values are not dependent on the monomer nature, as it occurs at the photopolymerization period. The $[R]_0$ values are very similar for the BMA, DMA, and TRIS postpolymerization experiments at the same initial conversion during illumination.

It must be pointed out that trios, k_p , $\langle k_t \rangle$, and $[R]_0$, different from those listed in Table 2, could give rise to identical fitting curves as those shown in Figures 3–5 by applying eq 5 to experimental data. However, both the ratio $k_p/\langle k_t \rangle$ and the product $\langle k_t \rangle[R]_0$ always remain constant. As a consequence, the $[R]_0$ and $\langle k_t \rangle$ values directly derived by using k_p might not be correct. If a variable k_p is assumed for the fitting, both kinetic coefficients, k_p and $\langle k_t \rangle$, diminish with an increase in $[R]_0$. This opens again the matter for debate: the chain-length dependency of k_p .

Notwithstanding this discussion, the product $\langle k_t \rangle[R]_0$ values allow the direct determination, without assumptions, of the radical average half-lifetime, τ , by using the integrated form of eq 4. The τ values, included in Table 2, vary from 300 to 14000 s, which clearly indicates, together with the estimated $\langle k_t \rangle$ and $[R]_0$, that the macroradicals grown during the postpolymerization must yield polymers with very high molecular weight.

The MWDs of pDMA and pTRIS synthesized in the postpolymerization reactions are shown in Figures 7 and 8, respectively. Extremely high molecular weights and bimodal distributions are the shared features of the MWDs depicted. The bimodal pattern must have its origin in a mixture of two different MWDs, one for the polymer synthesized during the photopolymerization period and the other for the polymer obtained during

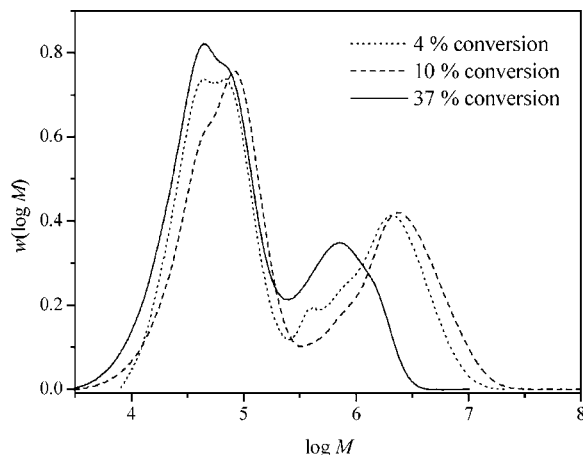


Figure 7. Bimodal molecular weight distributions of the polymers generated in the two-step polymerization reactions, first in photoinitiated polymerization (peak at low molecular weight) and then in dark polymerization (high-molecular-weight region) of dodecyl methacrylate at 25 °C. The monomer conversions in the illumination periods were 4% (dotted line), 10% (dashed line), and 37% (solid line).

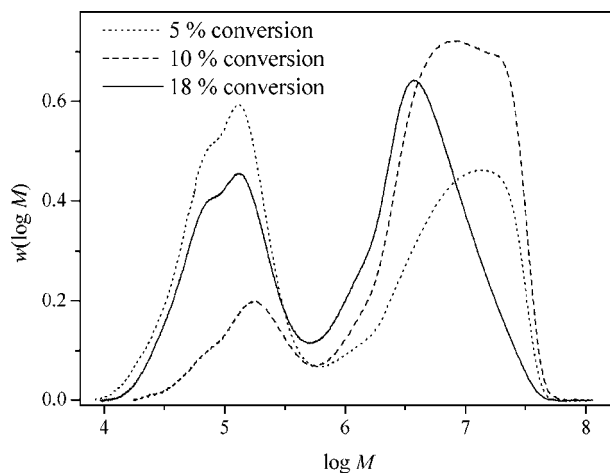


Figure 8. Bimodal molecular weight distributions of the polymers generated in the two-step polymerization reactions, first in photoinitiated polymerization (peak at low molecular weight) and then in dark polymerization (high-molecular-weight region) of 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate at 25 °C. The monomer conversions in the illumination periods were 5% (dotted line), 10% (dashed line), and 18% (solid line).

the polymerization in the dark time. To validate this hypothesis, Figure 9 shows the MWDs of the pBMA synthesized by photopolymerization and postpolymerization in the dark, together with a pBMA prepared under the same conditions, but precipitated just after the illumination period. The former presents a bimodal pattern, whereas the latter shows a simple MWD, which coincides with the low-molecular-weight peak of the bimodal distribution. The same occurs with the DMA and TRIS experiments.

The number-average degrees of polymerization for the polymers synthesized during the illumination and the dark time, $\text{DP}_{n,\text{ph}}$ and $\text{DP}_{n,\text{dark}}$, respectively, for each experiment are listed in Table 3.

The polymer synthesized during the first stage (the illumination period) exhibits number-average molecular weights that can be considered in the range of conventional FRP, whereas the polymer obtained during the

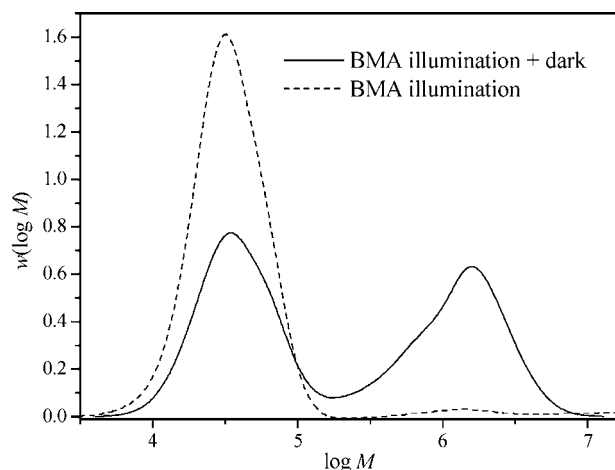


Figure 9. MWDs of poly(butyl methacrylate) prepared by photopolymerization at 25 °C with (solid line) and without (dashed line) postpolymerization in the dark. For both cases, the monomer conversions in the illumination periods were 11%.

second stage (the postpolymerization) has M_n larger than 1×10^6 Da. In addition, the polydispersity index is about 1.6 for the first period and 2.6 for the dark one. The first value can also be considered usual for FRP, but the latter is apparently anomalous given the “quasi-living” nature of the postpolymerization regime. A low polydispersity index should be expected for the polymer yielded during the postpolymerization. Several explanations may be proposed, although perhaps one of the most plausible is that some of the polymer obtained during the first illumination stage is contributing to enlarge the high-molecular-weight peak and, consequently, to increase the polydispersity index. However, this explanation is not consistent with SEC results because the percentage of polymer synthesized in the illumination period is fairly in agreement with the experimental conversion, and as shown in Figure 9 (dashed line), the contribution of high-molecular-weight polymer synthesized during photopolymerization is negligible. Therefore, we believe that the high polydispersity index at the postpolymerization is a consequence of the existence of transfer reactions to the monomer, the initiator, and/or the polymer involved in these radical polymerizations. These events can be estimated by the analysis of the conversion experimental data in the dark and the MWDs.

The kinetic analysis of the reaction and the quantitative values of the polymer molecular weights can provide valuable information on the initial and instantaneous radical concentration during the postpolymerization.

Changes with time in the living polymer concentration can be expressed by eq 6

$$\frac{d \sum_i R_i}{dt} = k_p [M] \sum_i R_i - \langle k_t \rangle \sum_i R_i \sum_i R_i \quad (6)$$

where R_i denotes the concentration of living radicals of chain length i .

The solution to this first-order differential equation, considering that

$$\sum_i R_i = \frac{[R]_0}{1 + \langle k_t \rangle [R]_0 t} = [R] \quad (7)$$

and eq 5, leads to eq 8.

$$\sum_i R_i i = [\text{Living Polymer}] = \frac{k_p [M]_0}{(\langle k_t \rangle - k_p)(1 + \langle k_t \rangle [R]_0 t)} \quad (8)$$

It goes without saying that the dead polymer concentration is then given by

$$[\text{Dead Polymer}] = ([M]_0 - [M]) - [\text{Living Polymer}] \quad (9)$$

The contribution of the living and dead polymer concentration to the monomer conversion during a postpolymerization experiment for TRIS is given as an example in Figure 10. As the reaction proceeds and according to eq 8, the living polymer concentration goes through a maximum and then decreases slightly. The time at which the living polymer concentration maximum is reached can be defined by eq 10.

$$t_{\max} = \frac{\left(\frac{\langle k_t \rangle}{k_p}\right)^{(\langle k_t \rangle / (\langle k_t \rangle - k_p))} - 1}{\langle k_t \rangle [R]_0} \quad (10)$$

The results shown in Figure 10 clearly indicate the existence of a large amount of living polymer during the postpolymerization process, even at long reaction times.

The number-average degree of polymerization $DP_{n,\text{dark}}$ of living and dead chains in the absence of transfer reactions reads

$$DP_{n,\text{dark}} = \frac{2([M]_0 - [M])(1 + \langle k_t \rangle [R]_0 t)}{[R]_0 [2 + (2 - \alpha)\langle k_t \rangle [R]_0 t]} + DP_{n,\text{initial}} = \frac{2([M]_0 - [M])}{(2 - \alpha)[R]_0 + \alpha[R]} + DP_{n,\text{initial}} \quad (11)$$

where α is the fraction of propagating chains that undergoes termination by coupling.

The $DP_{n,\text{initial}}$ is the number-average degree of polymerization for the living chains surviving immediately after switching off the production of primary radicals from the initiator.

The assignment of a $DP_{n,\text{initial}}$ value is a very difficult task, but it can be assumed that immediately after switching off the light, there is a certain concentration of living macroradicals in the reaction medium and that these surviving macroradicals have approximately the same chain length. Therefore, $DP_{n,\text{initial}}$ might be assigned to the molecular weight value located at the intersection point between both MWDs belonging to the bimodal pattern. These values extracted from the SEC traces are listed in Table 3.

By using eq 11, a rough approximation can be made to determine the initial radical concentration in the dark period, $[R]_0$, considering the experimental $DP_{n,\text{dark}}$ values and the product $\langle k_t \rangle [R]_0$, determined by simulation of experimental data according to eq 5.

The $[R]_0$ values calculated in this way by using eq 11 for each polymerization reaction can be compared to

Table 3. Experimental Information and Results for the Polymerization Experiments of Butyl Methacrylate (BMA), Dodecyl Methacrylate (DMA), and 3-[Tris(trimethylsilyloxy)silyl] Propyl Methacrylate (TRIS) during Photopolymerization and Postpolymerization Times

monomer	x_{ph}^a	x_{dark}^b	$DP_{n,ph}^c$	$DP_{n,dark}^d$	$DP_{n,initial}^e$	$10^4 C_M^f$	$10^4 C_M^g$
BMA	0.107	0.061	220	7470	1207	1.61	1.15
DMA	0.043	0.029	160	5190	986	2.40	1.25
DMA	0.099	0.085	190	7550	1325	1.54	0.88
DMA	0.368	0.287	150	2950	940	5.04	3.38
TRIS	0.045	0.046	180	13530	1564	0.81	0.33
TRIS	0.097	0.739	300	12470	1345	0.88	0.28
TRIS	0.184	0.292	190	7850	1203	1.51	0.59

^a Conversion during photopolymerization. ^b Conversion during postpolymerization in the dark. ^c Number average degree of polymerization during photopolymerization (determined from the bimodal MWD). ^d Number average degree of polymerization during postpolymerization (determined from the bimodal MWD). ^e Number average degree of polymerization at the beginning of the dark period (determined from the bimodal MWD). ^f Transfer constant to monomer determined according to eq 16. ^g Transfer constant to monomer determined by CLD method.

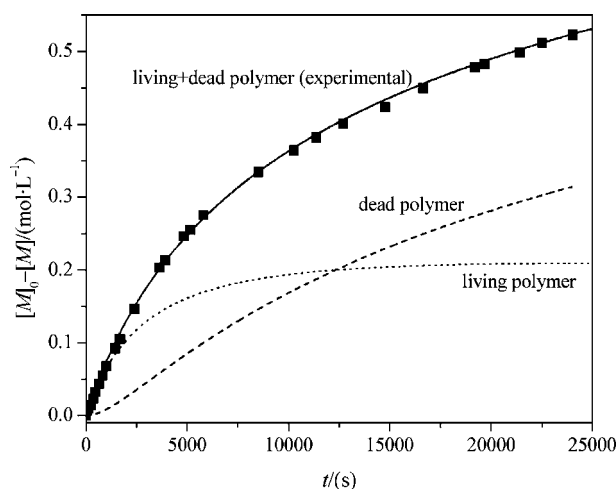


Figure 10. Experimental monomer concentration as a function of time and calculated contributions, according to eqs 8 and 9, of living (dotted line) and dead polymer (dashed line) concentrations for the 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate postpolymerization process after an illumination period in which the conversion was 18%.

those obtained from the simulated curves according to eq 5. As an example, for TRIS postpolymerization at the lowest initial conversion in the photopolymerization (in Figure 8 plotted as dotted line), the $DP_{n,dark}$ is 13 530, whereas the $DP_{n,initial}$ is 1564, and according to eq 11, the $[R]_0$ values obtained are 1.43×10^{-5} and 7.94×10^{-6} mol·L⁻¹ in the case of termination by coupling or by disproportionation, respectively. These values are much higher than those obtained from the simulation fitting of the experimental data according to eq 5 (listed in Table 2) by considering that k_p is independent of the chain length. Moreover, the $[R]_0$ values calculated according to eq 11 are even higher than those estimated during the photopolymerization period.

This uncertainty on the $[R]_0$ values led us to try an experimental determination under the same reaction conditions. For this purpose, EPR technique was used. This technique enables a quantitative determination of radical concentration. Under the same reaction conditions (illumination source, time intervals, temperature, and initiator concentration), it was experimentally impossible to detect radicals during the postpolymerization experiments presented in this work. The EPR detection limit is about 5×10^{-7} mol·L⁻¹, therefore, the $[R]_0$ values calculated by simulation fitting with eq 5 are more reliable than those obtained from eq 11. Similar results are obtained for all the experiments carried out in this work. This gives some validity to the

use of constant k_p values determined from PLP experiments for describing the growth of these high-chain-length macromolecules. This result is not completely in disagreement with chain-length-dependent k_p theories, as it seems likely that the decrease of k_p with chain length will take place only up to a given molecular weight. The PLP-SEC k_p values reported in this work have been calculated from MWDs in which the first inflection point was located at a molecular weight higher than 90 000 Da, as it is shown in Figure 1. From such high-chain-length macromolecules on, a negligible influence of chain length on k_p may be presumed.

On the other hand, assuming that $[R]_0$ values given in Table 2 are reliable, the $DP_{n,dark}$ derived from eq 11 for the same TRIS postpolymerization are 1.57×10^6 and 0.87×10^6 in the case of termination by coupling or by disproportionation, respectively. These values are much higher than those determined experimentally by SEC. This disagreement is explained by the existence of transfer reactions during the polymerization because, as it is well-known, these events must not be considered negligible in FRP.

If transfer reactions are considered, then the rate of formation of dead polymer chains generated by transfer reactions, $[R]_{dead}$, is given by

$$\frac{d[R]_{dead}}{dt} = k_{trM}[R][M] + k_{trP}[R]([M]_0 - [M]) + k_{trI}[R][I] \quad (12)$$

where k_{trM} , k_{trP} , and k_{trI} are the transfer rate constants to monomer, polymer, and photoinitiator, respectively.

The integration of this equation reads

$$[R]_{dead} = \frac{(k_{trM} - k_{trP})[M]_0}{k_p} [1 - (1 + \langle k_t \rangle [R]_0 t)^{-1/k_p}] + \frac{(k_{trP}[M]_0 + k_{trI}[I])}{\langle k_t \rangle} \ln(1 + \langle k_t \rangle [R]_0 t) \quad (13)$$

and the number-average molecular weight is then given by eq 14.

$$DP_{n,dark} = \frac{([M]_0 - [M])}{\left(\frac{2 - \alpha}{2}\right)[R]_0 + \frac{\alpha}{2}[R] + [R]_{dead}} + DP_{n,initial} \quad (14)$$

Thus, knowing the fraction of the dead chains terminated by coupling or disproportionation, the concentration of polymer chains terminated by transfer reactions

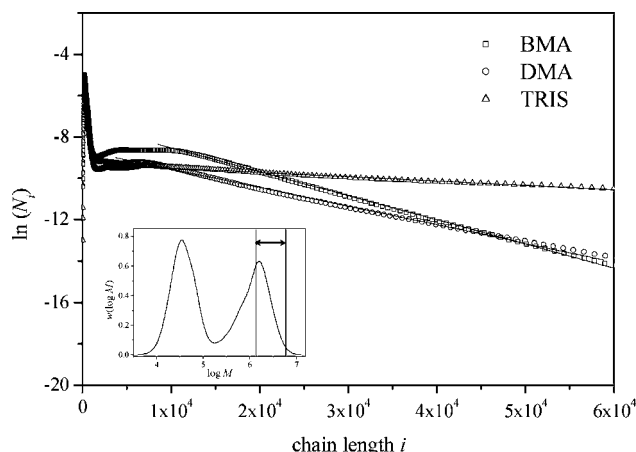


Figure 11. Semilogarithmic plot of the chain-length number fraction as a function of chain length for the two-step polymerization reactions of butyl methacrylate (BMA), dodecyl methacrylate (DMA), and 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate (TRIS). DMPA concentration was 7×10^{-3} mol·L $^{-1}$ for all the experiments. Plotted in the insert is the SEC trace corresponding to the polymer yielded during the butyl methacrylate polymerization, showing the range of molecular weight for which the C_M is calculated.

can be determined. Assuming that the α value is close to one, the transfer contribution to the total polymer chains, described by the two-term eq 13, may be calculated.

It must be taken into account that, in bulk polymerization at low conversions, transfer to monomer is assumed to be more important than transfer to polymer or initiator. If this were true, $[R]_{\text{dead}}$ would refer to the transfer constant to monomer, C_M , defined by the relationship between k_{trM} and k_p , through eq 13 in its simplified form:

$$[R]_{\text{dead}} = C_M([M]_0 - [M]) \quad (15)$$

Consequently, for coupling termination, the $\text{DP}_{n,\text{dark}}$ is given by eq 16.

$$\frac{1}{(\text{DP}_{n,\text{dark}} - \text{DP}_{n,\text{initial}})} = \frac{([R]_0 + [R])}{2([M]_0 - [M])} + C_M \quad (16)$$

The values of C_M determined by this procedure are shown in the seventh column of Table 3. These values scale to those found for other vinyl monomers.³

A method to determine the transfer constant to monomer on the basis of the chain-length distribution (CLD) analysis was proposed by Gilbert et al.^{26–29} This method can be applied if the transfer to the monomer is favored over other mechanisms, such as bimolecular termination of the macroradicals, and high molecular weights are obtained. The postpolymerization experiments are probably one of the most suitable examples for which these requirements are fulfilled. This allows an accurate determination of C_M values by using the CLD method.

According to the CLD method, in case of transfer to the monomer being the favored chain termination mechanism, the number fraction distribution of the polymer chains is given by eq 17.³⁰

$$N_i = C_M \exp(-iC_M) \quad (17)$$

A semilogarithmic plot of N_i as a function of chain

length i for BMA, DMA, and TRIS polymerizations in the dark is plotted in Figure 11.

The C_M values are determined from the slopes of the straight lines for the high-molecular-weight range. An example of this determination process is shown in Figure 11. The range of molecular weight in which the C_M is calculated for the BMA postpolymerization is marked on the SEC trace shown in the insert. The values thus obtained and listed in Table 3 are lower than those calculated according to eq 16, also listed in Table 3. The reason for this disagreement may be the poor discrimination of the SEC set up at such high molecular weights ($>10^7$ Da) as can be detected in the MWDs, especially for the case of pTRIS. In any case, C_M follows the same trend no matter the method applied: TRIS is the monomer that exhibits the lowest C_M value, whereas the largest value corresponds to BMA (comparing experiments carried out with the same photoinitiator concentration).

It is also remarkable that, for DMA and TRIS polymerizations, the higher the conversion during photopolymerization time, the higher the C_M values. This can be due to the coexistence of transfer reactions to monomer and to the polymer.

On the other hand, as it is well-known, the hypothetical largest number-average molecular weight that can be obtained in a FRP reaction is controlled by the transfer constant to the monomer. Considering the BMA, DMA, and TRIS C_M values determined using the CLD method for the experiments with the lowest initiator concentration, the largest M_n values predicted are 1.2, 2.9, and 15.1×10^6 Da, respectively. As a consequence, the rate of transfer to monomer at this temperature is the major limitation for reaching molecular weights higher than those experimentally obtained during the postpolymerization. Nevertheless, this synthetic method allows for the preparation of relatively large amounts of extremely high-molecular-weight polymers.

Conclusions

The postpolymerization of three methacrylic monomers, butyl, dodecyl, and 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate, after previous photoinduced polymerization, were studied. For all the monomers, the conversion (monitored by FT-IR) reached in the absence of a source of initiator radicals was very important, especially for DMA and TRIS, which exhibit lower k_t values. The half-lifetimes of the surviving macroradicals ranged from 300 to 14 000 s. By applying ideal kinetics and independently obtaining k_p , the $\langle k_t \rangle$ values associated with these postpolymerization processes were determined. However, the bimolecular termination between macroradicals was not the preferred stop-chain event during polymerization in the dark. The transfer to the monomer controlled the final molecular weight during postpolymerization. Although the highest hypothetical molecular weights were not experimentally achieved, this method can be very useful for the preparation of high-molecular-weight polymers. In addition, the existence of these persistent radicals during FRP reactions, even at very low monomer conversion and for conventional methacrylic monomers, can explain some observed phenomena previously ascribed to experimental errors (such as the spontaneous polymerization, the occurrence of high-molecular-weight peaks in photopolymerization, etc).

This work constitutes the first stage of a more extensive research, leading to the quantitative evaluation of the influence of chain length on termination rate coefficients for different polymerization reactions. With the experiments carried out in this investigation, only an average termination rate coefficient is accessible. Well-designed series of postpolymerization experiments would be required to undertake a thorough study on the influence of chain length on k_t .

Acknowledgment. We would like to acknowledge financial support from the Ministerio de Ciencia y Tecnología (Programa Ramón y Cajal, MAT2002-04042-C02-02 and CICYT-QBU-2002-00582).

References and Notes

- (1) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F.-D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267–3280.
- (2) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Schweer, J.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1545–1560.
- (3) Hayden, P.; Melville, H. *J. Polym. Sci.* **1960**, *43*, 201–214.
- (4) Olaj, O. F.; Vana, P.; Zoder, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 913–920.
- (5) Beuermann, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9300–9305.
- (6) Willemse, R. X. E.; Staal, B. B. P.; van Herk, A. M.; Pierik, S. C. J.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9797–9803.
- (7) Smith, G. B.; Russell, G. T.; Yin, M.; Heuts, J. P. A. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 225–230.
- (8) Tulig, T. J.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1982**, *15*, 459–463.
- (9) O'Shaughnessy, B.; Yu, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5067–5078.
- (10) Olaj, O. F.; Vana, P.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2031–2039.
- (11) Buback, M.; Egorov, M.; Gilbert, R. G.; Kaminsky, V.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2570–2582.
- (12) Buback, M.; Egorov, M.; Junkers, T.; Panchenko, E. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1004–1009.
- (13) Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Egorov, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Yamada, B.; Zetterlund, P. B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 605–643.
- (14) Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1144–1150.
- (15) Seno, M.; Kiso, Y.; Tanaka, H.; Sato, T. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 1075–1080 and references therein.
- (16) Karatekin, E.; O'Shaughnessy, B.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4655–4658.
- (17) Doi, M. *Chem. Phys.* **1975**, *11*, 115–121.
- (18) de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3316–3321; **1982**, *76*, 3322–3326.
- (19) Friedman, B.; O'Shaughnessy, B. *Int. J. Mod. Phys. B* **1994**, *8*, 2555–2591.
- (20) Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1689–1702.
- (21) Benoit, H.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Decker, D.; Zilliox, J. G. *J. Chim. Phys.* **1966**, *63*, 1507–1514.
- (22) Hutchinson, R. A.; Beuermann, S.; Paquet, D. A.; McMinn, J. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3490–3493.
- (23) Muratore, L. M.; Coote, M. L.; Davis, T. P. *Polymer* **2000**, *41*, 1441–1447.
- (24) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Kajiwarra, A.; Klumperman, B.; Russell, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1355–1364.
- (25) Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
- (26) Christie, D. I.; Gilbert, R. G. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 403–412.
- (27) Clay, P. A.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 552–569.
- (28) Whang, B. C. Y.; Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 1133–1137.
- (29) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Russell, G. T.; Hill, D. J. T.; Moad, G.; O'Driscoll, K. F.; Shen, J.; Winnik, M. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 851–863.
- (30) Tobita, H.; Shiozaki, H. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 676–685.

MA050680W

Density Functional Theory Study of ^{14}N Isotropic Hyperfine Coupling Constants of Organic Radicals

L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, and C. Sieiro*

Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received: July 31, 2006; In Final Form: October 2, 2006

Nitrogen hyperfine coupling constants (hfccs) of organic radicals have been calculated by density functional theory (DFT) methodology. The capability of the B3LYP functional, combined with 6-31G*, TZVP and EPR-III basis sets, to reproduce experimental nitrogen coupling constant data has been analyzed for 109 neutral, cationic and anionic radicals, all of them containing at least one nitrogen atom. The results indicate that the selection of the basis set plays an important role in the accuracy of DFT calculations of hfccs, mainly in relation with the composition of the primitive functions and the quantum number of those functions. The main conclusion obtained is the high reliability of the scheme B3LYP/6-31G* for the prediction of nitrogen hfccs with very low computational cost.

Introduction

Radicals containing nitrogen atoms play an important task in many processes of physical, chemical and biological interest.¹ The nuclear hyperfine interaction provides information about the electronic distribution in those systems and is experimentally measured by electron paramagnetic resonance (EPR) technique. The isotropic term (a_{iso}), so-called isotropic hyperfine coupling constant (hfcc), is a function of the Fermi contact interaction of the unpaired electron with a determined nucleus, and strongly depends on the spin density at the nucleus position. From the theoretical point of view, it is well-known that unrestricted Hartree–Fock (UHF) isotropic coupling constants are grossly overestimated, whereas the computed values of the anisotropic term seem to be quite reasonable. The isotropic term, which is much more difficult to compute in quantitative agreement with the experimental data than the corresponding anisotropic term, has received great attention from theoretical chemists and physicists. This is due to the fact that this property is very sensitive to the quality of the wavefunction and to the level of the calculation, because the hfcc depends on the electron correlation, the one-electron basis set, and the use of a very adequate molecular geometry.

In previous papers,² we investigated the reliability of density functional theory (DFT) methodology to calculate the isotropic hfccs of different nuclei on the ground state of a large number of both organic and inorganic radicals. Different functionals and basis sets were considered for determining the best computational scheme. As expected, theoretical values of the a_{iso} resulted to be dependent on the calculation level and the basis set size. The main conclusion was that the best overall results are obtained when the B3LYP functional is combined with the TZVP or EPR-III basis set, yielding highly accurate values of hfccs. However, a detailed analysis of all these data showed that the nitrogen a_{iso} did not follow this general behavior. For the 16 nitrogen hfccs calculated,^{2a} the best fit was reached when the 6-31G* and EPR-III basis sets were used, whereas the worst fit was obtained for cc-pVQZ, and intermediate values were

found for the TZVP basis set. A partial regression analysis for this nucleus is not significant due to the small number of computed hfccs. A behavior similar to that of the nitrogen a_{iso} was also observed for ^{17}O hfccs, but in this case, a representative sample set is not available, due to the lack of experimental data.

For this reason, the aim of this paper is to fill this lack by investigating the performance of DFT methodology to predict, with a certain degree of accuracy, the isotropic hfccs of radicals containing a ^{14}N nucleus. To establish a better methodology to predict the nitrogen a_{iso} , we have carried out in this work an extensive study using the B3LYP method and different basis sets for the calculation of 116 nitrogen hfccs of radicals belonging to a wide range of chemical families. The main goal has been achieved using a statistical analysis by comparing the calculated a_{iso} (^{14}N) with the experimental ones. This paper should be a useful tool for EPR spectroscopists, because it should facilitate the correct assignment of the experimental hfccs from theoretical values.

Nitrogen Atom

The second-row elements B–F have unpaired electrons that are analogous to molecular π -radicals. This feature implies potential complications to the study of these systems, being a particular challenge for theoretical chemists. Before studying the nitrogen-containing radicals, we considered it of interest to carry out a study of the nitrogen atom, analyzing the values of a_{iso} for the ground state (^4S) of ^{14}N with different theoretical approaches. Many theoretical studies of the nitrogen atom hfccs have been carried out by several authors,^{3–12} who have concluded that the obtained value is influenced by the flexibility of the basis set at different levels of calculation.

The early theoretical works on the second-row atom spin densities and related properties were published by Desclaux³ and Hibbert.⁴ In this latter paper, Glass and Hibbert^{4b} computed a_{iso} for the second-row atoms using configuration interaction (CI) wavefunctions, studying the influence of the number of excitations.

Engels et al.⁵ underscored the importance of a multireference configuration interaction (MRCI) treatment of electron correla-

* To whom correspondence should be addressed. Tel: +34-91-4974951. Fax: +34-91-4974512. E-mail: carlos.sieiro@uam.es.

tion. They analyzed the effects of the basis set and the CI methodology. Their works provide a detailed analysis of the charge density at the nucleus and the spin polarization in the 1s and 2s shells as a function of the CI parameters. They found the dependence of hfcc on the basis set size, concluding that small basis sets are not appropriate for an a_{iso} calculation because their virtual space is not able to provide a good description of the polarization of the 1s and 2s shells. They also concluded that larger basis sets have more flexibility and are therefore able to give a more balanced description of the 1s and 2s spin polarization. Functions of a higher quantum number than s make no direct contribution to a_{iso} but describe correlation effects. The importance of polarization functions was clearly demonstrated by Knight et al.⁶ They obtained contributions from d and f functions based on selected MRCI calculations with large basis sets and concluded that hfcc increased monotonically as angular momentum was saturated. Feller and Davidson⁷ achieved an excellent agreement with the experimental value for nitrogen atom (⁴S) by using uncontracted even-tempered basis sets.

Bauslicher et al.⁸ studied a_{iso} of the nitrogen atom using complete active space self-consistent-field multireference configuration interaction (CASSCF/MRCI), multireference singles and doubles configuration interaction (MRSDCI), average coupled pair functional (ACPF), and full configuration interaction (FCI) wave functions, exploring a variety of basis sets. They concluded that the a_{iso} (¹⁴N) is very sensitive to the kind of basis sets used and especially to the use of diffuse functions. This atom presents, as the rest of the atoms of this row, large 1s and 2s contributions and with opposite sign. For this reason, the valence orbitals and the correlation can provide a balanced treatment for the final value. Because the spin-densities depend critically on core correlation, it is thus surprising that the FCI calculations also indicate that high levels of correlation treatment are required for quantitative results of a_{iso} . The addition of a single diffuse s function increases hfcc dramatically, but the result is not sensitive to the specific value of the diffuse exponent. The diffuse function is very important because configurations involving 2s to 3s excitations with a recoupling in the 2p shell are extremely important for determining the 2s contribution to the spin density. This contribution to a_{iso} is underestimated unless diffuse functions are present to properly describe the relatively diffuse 3s orbital. Therefore, the importance of the diffuse functions seems to have been overlooked in the above-mentioned. They concluded that all the correlation energy must be taken into account and that at least a TZP basis and moderately large CI reference spaces are required to balance core and valence effects.

Chipman⁹ calculated systematically Fermi contact spin densities of the second-row atoms B–F. He found that spin polarization of the 1s, 2s and 2p shells together with orbital polarization of the 2s shell are the important effects. Both core and valence contributions are large in magnitude but nearly cancel one another, leading to much smaller net spin densities. Carmichael¹⁰ studied the performance of many body perturbation theory (MBPT) and coupled-cluster doubles (CCD) methods, in second-row element spin density calculations using extended basis sets. Using a higher level calculation, CCSD(T), the closest agreement with experiment was obtained, except for the nitrogen atom. Perera et al.¹¹ obtained accurate values of a_{iso} for the second-row atoms using ab initio techniques of the highest levels.

On the other hand, DFT methodology computing hfccs for this series of atoms has been applied by Barone¹² using an extended basis set and several functionals, and using the B3LYP

TABLE 1: B3LYP Isotropic Hyperfine Coupling Constants (G) for the Ground State ⁴S of the Nitrogen Atom, Calculated with the 6-31G*, TZVP, EPR-III and cc-pVQZ Basis Sets, and 5 or 6 Components of d Functions

	a_{iso} (theoretical)				experimental	
	6-31G*	TZVP	EPR-III	cc-pVQZ	a_{iso}	ref
5d functions	8.88	1.34	3.49	−1.48	3.73	18
6d functions	2.60	1.70	3.68	2.20		

functional with different basis sets. He concluded that a_{iso} are very sensitive to the functional form, and that the B3LYP functional needs large basis sets to obtain accurate values.

The above summary illustrates the complexity of computing a_{iso} for the nitrogen atom. A careful choice of the basis set, including diffuse and polarization functions, and an extensive treatment of the correlation problem is required. For this reason, we have considered of interest to compute the a_{iso} for its ground state (⁴S) before performing the molecular study. This study was carried out by means of the B3LYP functional¹³ and the four basis sets used in our previous work,^{2a} namely, 6-31G*,¹⁴ TZVP,¹⁵ EPR-III¹⁶ and cc-pVQZ.¹⁷ The theoretical hfccs for the nitrogen atom, in Gauss, are summarized in Table 1, where the values obtained with five or six components for d functions in each basis set are shown. In general, the use of five functions furnishes a good value for EPR-III but it is a bad approach for the rest of the basis sets tried: 6-31G* overestimates the a_{iso} value, TZVP yields a theoretical value half of the experimental one and cc-pVQZ gives negative a_{iso} with a small absolute value. However, when six functions are employed, the theoretical $a_{\text{iso}}^{\text{N}}$ is improved for the four basis sets obtaining closer values to the experimental one, 3.73 G.¹⁸ The theoretical value computed with the EPR-III basis set shows very good agreement with the experimental one for both cases (five or six d functions), whereas the results with the TZVP basis set remains poor. The most surprising data are obtained for the other two basis sets: using six d functions, cc-pVQZ modifies deeply the theoretical value of a_{iso} , becoming positive and reasonably close to the experimental one, and the 6-31G* basis set improves considerably the result when six d functions are employed (2.60 G). We have often observed that simply increasing the basis set size does not automatically improve the agreement with experimental data. We have discarded the large basis set cc-pVQZ for the study of ¹⁴N nucleus hfccs of the radicals considered in this paper, on the basis of these atomic results, the partial regression analysis of the a_{iso} (¹⁴N) on ref 2a (see above), and taking into account that the standard programs for the calculation of molecular structures use five d functions for TZVP, EPR-III and cc-pVQZ, and six d functions for 6-31G* basis set.

Computational Details

We have considered a set of 109 paramagnetic species containing at least one ¹⁴N ($I = 1$) nucleus with known experimental hfcc. The studied set comprises neutral, cationic and anionic nitrogen radicals. In the present work, hfccs of the radicals are calculated using the B3LYP hybrid functional with the three aforementioned basis sets: 6-31G*, TZVP, and EPR-III. The first one is a small double- ζ basis plus polarization, whereas the second one is a DFT-optimized valence triple- ζ basis. The latter is an optimized basis set for the computation of hfccs by DFT methods, and larger: triple- ζ basis including diffuse functions, double d-polarizations and a single set of f-polarization functions.

The structures of the 109 radicals are depicted in Figure 1. Schemes of compounds **58**, **59** and **63** correspond to both anion

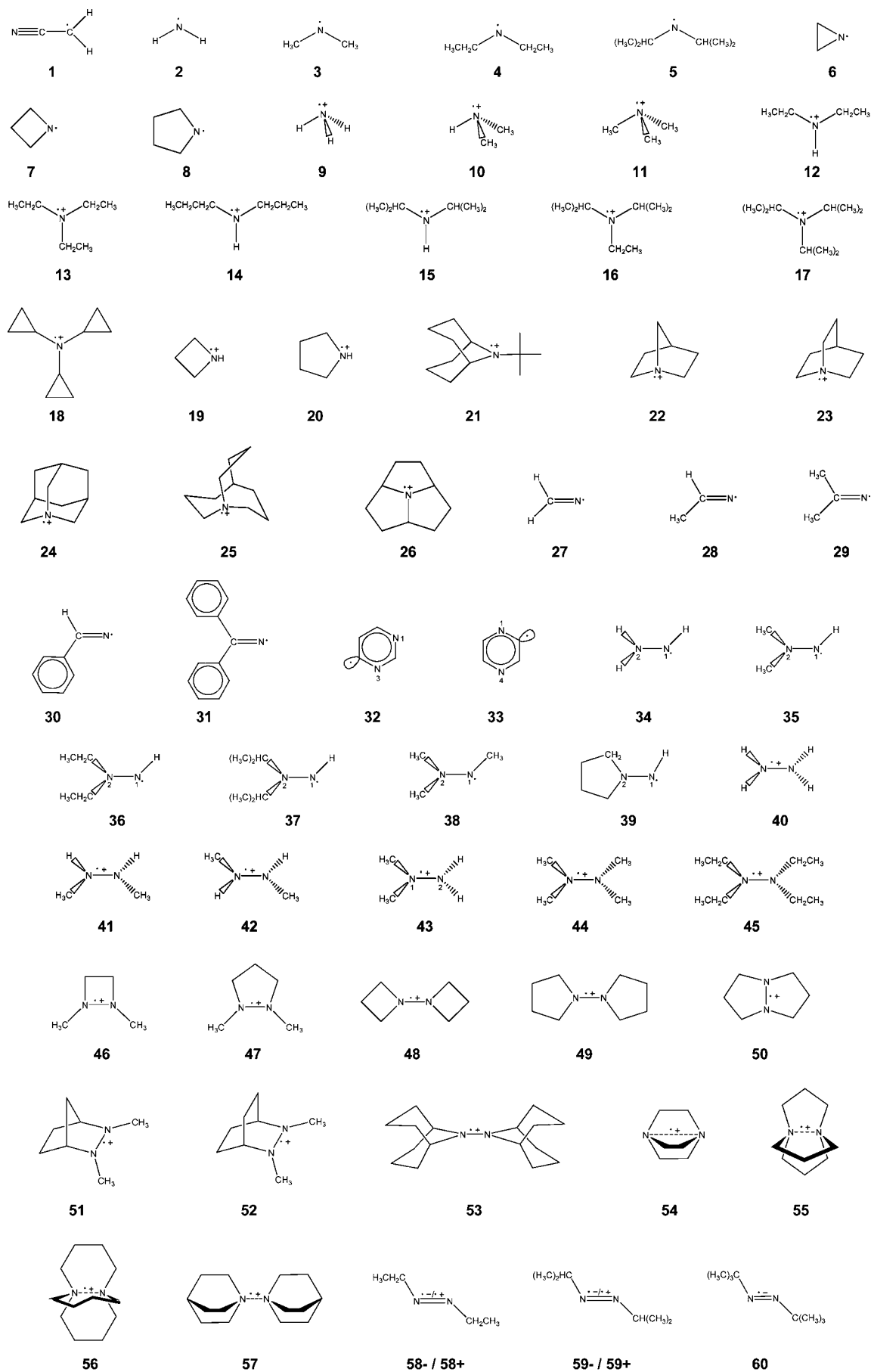
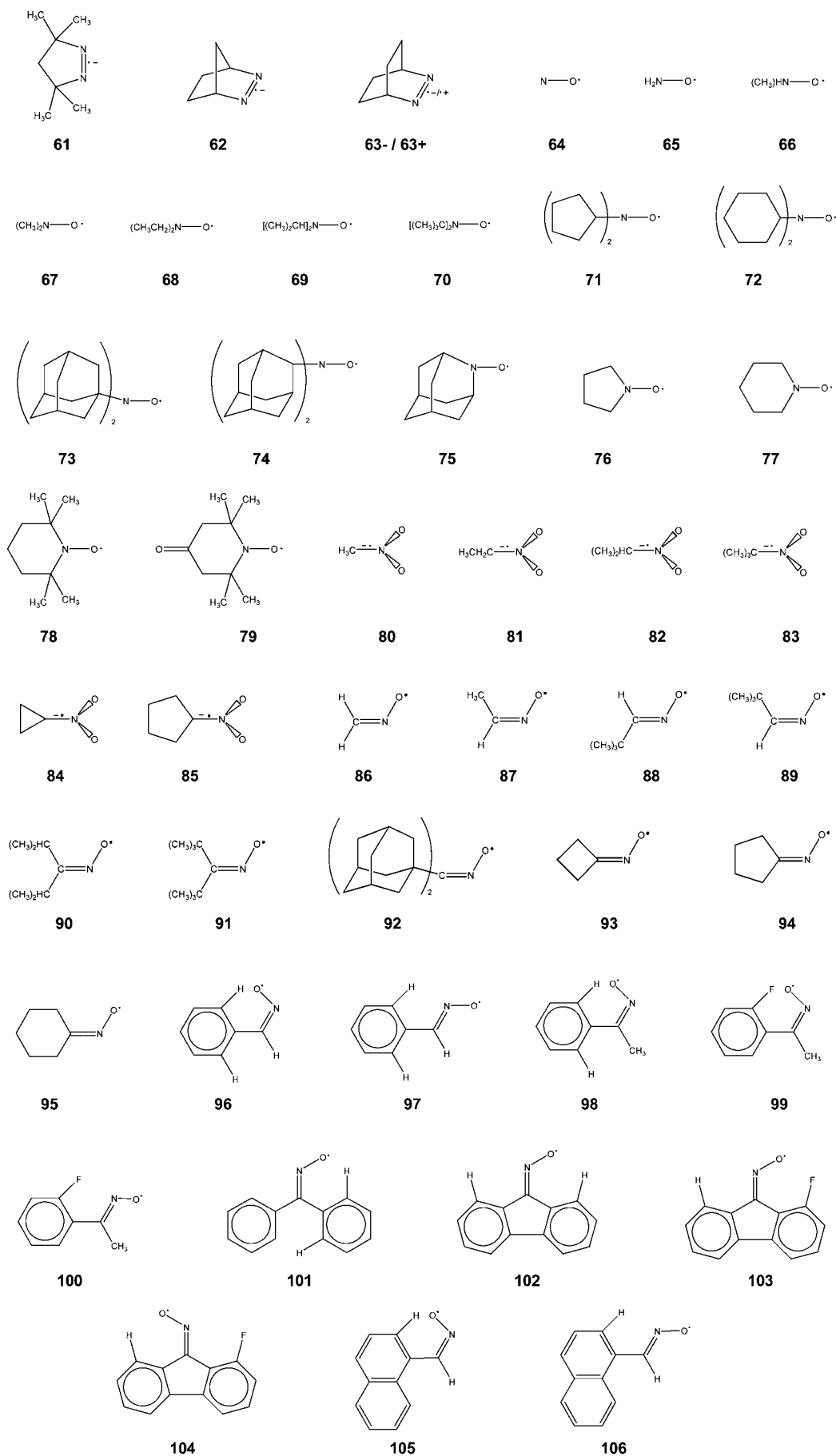


Figure 1. Part 1 of 2.

**Figure 1.** Structures of the radicals studied.

and cation radicals, indicated with a minus or plus symbol, respectively. Due to the large number of nitrogen-containing radicals studied, we have ordered them by functional organic group criteria. All of them are organic radicals centered on one, two or three atoms. The cyanomethyl radical (**1**) is a C-centered radical. Radicals **2–33** correspond to N-centered radicals: alkylaminyl radicals (**2–8**); radical cations of acyclic alkylamines (**9–18**); radical cations of cyclic alkylamines (**19–26**); iminyl radicals (**27–31**); azaphenyl radicals (**32** and **33**). Radicals **34–63** correspond to NN-centered radicals: alkylhydrazyl radicals (**34–39**); radical cations of alkylhydrazines (**40–53**); radical cations of alkyldiamines (**54–57**); radical ions of alkylazoalkanes (**58–63**). Radicals **64–106** correspond to NO- and NO₂-centered radicals: alkylnitroxyl radicals (**64–79**); radical anions of nitroalkanes (**80–85**); alkaniminoxyl radicals (**86–95**); araniminoxyl radicals (**96–106**).

Molecular geometries are fully optimized at the B3LYP level employing the 6-31G* basis set to maintain the same criteria used in ref 2 due to its low computational cost. We have analyzed the vibrational frequencies for warranting that the optimized structures correspond to a minimum of energy.

The name, the symmetry of the electronic ground state, and the total energies corresponding to the minimum of each radical at the following levels: B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*, B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* and B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G*, are shown in Table S1 (see Supporting Information).

Although geometry plays an important role in the calculation of hfccs, the selected radicals present, in general, well-defined geometries for their ground states. The effects of vibrational average on the calculated a_{iso} have not been considered in this study because the majority of these radicals are very large. A total of 116 hfccs of ¹⁴N nuclei have been analyzed. All computations are performed using the spin-unrestricted theory of the Gaussian program.¹⁹

Results and Discussion

The calculated and experimental a_{iso} (in Gauss) of nitrogen nuclei are summarized in Table 2. This table has seven columns. The first one corresponds to the number of each radical. In the second column the nitrogen nuclei appear marked with a previous number (2) to indicate the equivalent atoms, and with a subindex to identify the nonequivalent atoms unequivocally, when necessary. The following three columns report the theoretical hfcc values obtained with the schemes (A) B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*, (B) B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* and (C) B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-31G*. In the last two columns, the experimental hfccs are given and their references are summarized. As is well-known, the sign of a_{iso} is not determined by an EPR experiment. The corresponding sign is assigned on the basis of theoretical results. All experimental a_{iso} of this table have been assigned with positive sign excepting the five data explicitly indicated.

The general behavior obtained in the present calculations is commented below. The main characteristic of values for nitrogen a_{iso} is that the sign of all theoretical data is positive with a range of values between ca. 8 and 33 G, with a unique exception for the radical **1**.

N-Centered Radicals. Aminyl and iminyl radicals show excellent correlation using the 6-31G* basis set and a poor correlation for TZVP basis set. For the rest of the radicals of this series, radical cations of acyclic and cyclic alkylamines the theoretical hfccs are lower than experimental one, being the 6-31G* hfccs closer to the experimental ones than the other theoretical values. The TZVP basis set yields the poorest values.

According to our results, the sign assigned to the experimental values of nitrogen hfccs^{22,25,26} of radicals **3** and **9** is wrong. For the largest radical of each group of this series (**18**, **26** and **33**), theoretical and experimental values present a notable discrepancy. As explained above, the cyanomethyl radical is the only C-centered radical considered. For this reason this nitrogen nucleus presents a small value of a_{iso} , which is in good agreement with the experimental hfcc and the calculated value with the EPR-III basis set. Nitrogen a_{iso} of the alkylamine cation radicals (**9** to **26**) are higher than the rest of this series (see Table 2).

NN-Centered Radicals. Alkylhydrazyl radicals give a good correlation between experimental and theoretical hfccs, in particular when the 6-31G* basis set is employed. In the case of the hydrazyl radical (**34**), the theoretical value obtained indicates that the previous assignment of both nitrogen nuclei hfccs is interchanged.⁴¹ As in the above cations, we have obtained theoretical values smaller than the experimental ones for the alkylhydrazine radical cations (**40–53**). The best fit is obtained when the 6-31G* basis set is used. As indicated for hydrazyl radical, the previous assignment of the nitrogen hfccs for radical **43** is wrong, on the basis of our calculations.⁴⁷ For alkyldiamine cations, the three theoretical values are very similar and are not in good agreement with previous experimental data except for the smallest radical of this series (**54**). For the alkylazoalkane radical ions, the agreement between experimental and theoretical results is excellent when the 6-31G* basis sets is employed, with the exception of **58** and **59** radical cations.⁵⁶ As in the above series, higher values for nitrogen a_{iso} are computed and measured for cation radicals.

NO- and NO₂-Centered Radicals. In general, we have obtained a good agreement with the experimental data using the 6-31G* basis set. For animinoxyl radicals (**86–106**), the three basis sets yield very similar values. We also remark that for some alkylnitroxyl radicals (**68**, **69**, **72** and **76**) larger discrepancies between experimental and theoretical values using the TZVP and EPR-III basis sets, are obtained. The nitrogen oxide (**64**) presents a significant discrepancy and it has been previously analyzed by Eriksson et al.⁸⁶ They concluded that the NO radical does not exhibit any EPR signal due to the fact that its ground state is Π state with two possible values of angular momentum j (1/2 and 3/2), whereas an average state of the density is computed with DFT. We stress that the radicals centered on three atoms (anions of nitroalkanes) present very good agreement between experimental and theoretical hfccs when the 6-31G* basis set is used.

The NO- and NO₂-radicals present both theoretical and experimental nitrogen a_{iso} values larger than those corresponding to the previous series. Animinoxyl radicals are localized in the nitrogen atom, because their values are higher than 30 G for the nitrogen atom. It is interesting to remark that for radicals with available experimental ¹⁷O a_{iso} (**70**, **78**, **79** and **91**), the hfccs of ¹⁴N and ¹⁷O nuclei have similar values for each radical, although with the reverse sign (−19.41, −18.05, −19.29 and −22.6 G, respectively). Taking into account that a_{iso} is proportional to the electron density, with proportional factors of +115.3 and −216.3 for nitrogen and oxygen,^{2a} respectively, we can conclude that the localization of the unpaired electron in the NO bond is on the nitrogen atom.

Regression Analysis. A regression analysis has been carried out for the three computational levels included in Table 2. In Figures 2–4, we depict the calculated $a_{\text{iso}}(\text{G})$ with the B3LYP functional and the 6-31G*, TZVP and EPR-III basis sets, respectively, versus the experimental a_{iso} (G) of the nitrogen

TABLE 2: Theoretical Hyperfine Coupling Constants (*G*) of ¹⁴N Nuclei of the Radicals Studied at the Following Levels: [A] B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*; [B] B3LYP/TZVP/B3LYP/6-31G*; [C] B3LYP/EPR-III/B3LYP/6-31G*

no.	nuclei	<i>a</i> _{iso} (theoretical)			experimental		no.	nuclei	<i>a</i> _{iso} (theoretical)			experimental	
		[A]	[B]	[C]	<i>a</i> _{iso}	ref			[A]	[B]	[C]	<i>a</i> _{iso}	ref
1	¹⁴ N	4.8	2.7	3.6	3.51	20	52	2 ¹⁴ N	12.0	9.3	10.1	13.9	48
2	¹⁴ N	11.9	7.8	10.1	9.95	21	53	2 ¹⁴ N	12.4	10.0	10.8	13.3	50
3	¹⁴ N	15.2	10.6	12.5	−14.78 ^a	22	54	2 ¹⁴ N	16.6	17.0	17.1	16.96	51
4	¹⁴ N	14.8	10.4	12.1	14.27	22	55	2 ¹⁴ N	11.7	10.1	10.9	14.7	52
5	¹⁴ N	15.0	10.7	12.5	14.31	22	56	2 ¹⁴ N	29.8	30.8	30.8	35.9	53
6	¹⁴ N	13.0	8.5	10.7	12.52	23	57	2 ¹⁴ N	29.9	31.9	31.8	38.7	54
7	¹⁴ N	14.8	9.9	11.8	13.99	23	58−	2 ¹⁴ N	8.1	5.8	6.6	7.75	55
8	¹⁴ N	15.4	10.6	12.4	14.3	24	58+	2 ¹⁴ N	13.9	11.3	12.1	21	56
9	¹⁴ N	18.7	13.3	15.0	−19.6 ^a	25, 26	59−	2 ¹⁴ N	8.6	6.2	6.7	8.0	55
10	¹⁴ N	17.3	12.8	14.3	19.28	27	59+	2 ¹⁴ N	12.6	10.2	10.9	20	56
11	¹⁴ N	18.4	14.0	15.6	20.7	28	60	2 ¹⁴ N	8.9	6.4	7.2	8.24	57
12	¹⁴ N	17.1	12.6	14.1	18.65	27	61	2 ¹⁴ N	9.5	7.1	7.4	9.23	58
13	¹⁴ N	18.4	14.2	15.7	20.8	29	62	2 ¹⁴ N	9.1	6.5	6.9	8.55	58
14	¹⁴ N	15.6	11.7	13.0	18.58	27	63−	2 ¹⁴ N	9.3	6.8	7.5	8.76	58
15	¹⁴ N	16.6	12.6	13.9	18.7	27	63+	2 ¹⁴ N	31.0	34.0	33.1	31.4	59, 60
16	¹⁴ N	18.4	14.4	15.7	20.2	30	64	¹⁴ N	6.5	4.7	6.6	10.6	61
17	¹⁴ N	18.7	14.7	16.1	20.2	30	65	¹⁴ N	12.8	10.4	11.1	−11.9 ^a	62
18	¹⁴ N	13.2	10.3	11.4	20.1	31	66	¹⁴ N	13.3	11.1	11.9	13.8	62
19	¹⁴ N	17.5	13.0	14.4	19.1	32	67	¹⁴ N	15.0	13.0	14.0	15.2	62
20	¹⁴ N	17.0	12.5	14.0	20	24	68	¹⁴ N	14.8	12.6	13.6	16.7	63
21	¹⁴ N	17.5	13.8	15.1	19.5	33	69	¹⁴ N	12.3	10.0	11.1	15.9	63
22	¹⁴ N	26.8	25.8	26.7	30.2	34	70	¹⁴ N	13.9	11.8	12.7	16.2	64
23	¹⁴ N	22.0	20.5	21.4	25.1	34	71	¹⁴ N	13.3	10.9	11.9	14.9	65
24	¹⁴ N	19.3	17.4	18.3	21.6	34	72	¹⁴ N	10.7	8.3	9.4	14.4	66
25	¹⁴ N	17.2	13.5	14.8	19.2	30	73	¹⁴ N	13.6	11.4	12.3	15.2	67
26	¹⁴ N	20.9	18.3	19.5	25.0	35	74	¹⁴ N	14.1	11.5	12.5	14.1	68
27	¹⁴ N	10.0	6.2	8.3	9.8	36	75	¹⁴ N	17.6	16.7	17.1	−19.75 ^a	69
28	¹⁴ N	10.3	6.3	8.3	10.20	37	76	¹⁴ N	10.1	7.7	8.9	16.6	70
29	¹⁴ N	10.8	6.5	8.4	9.6	36	77	¹⁴ N	17.1	15.9	16.8	16.9	71
30	¹⁴ N	10.8	6.6	8.5	11.3	38	78	¹⁴ N	14.1	12.0	12.9	16.15	72
31	¹⁴ N	11.0	6.7	8.6	10	39	79	¹⁴ N	14.2	12.0	12.9	14.45	73
32	¹⁴ N ₃	29.1	33.7	32.4	28	40	80	¹⁴ N	25.3	23.2	23.8	25.55	74
33	¹⁴ N ₁	30.5	35.0	33.6	28	40	81	¹⁴ N	24.8	22.3	22.6	−25.97 ^a	75
34	¹⁴ N ₁	12.0	8.5	10.3	8.8 ^b	41	82	¹⁴ N	24.8	22.0	22.0	25.4	76
35	¹⁴ N ₂	12.6	10.9	11.1	11.7 ^b	42	83	¹⁴ N	27.5	25.6	26.2	26.59	75
	¹⁴ N ₁	11.1	7.3	8.7	9.60		84	¹⁴ N	22.3	19.7	20.2	23.8	76
36	¹⁴ N ₂	12.4	11.0	11.7	11.49	42	85	¹⁴ N	24.0	21.3	21.6	27.0	77
	¹⁴ N ₁	11.3	7.5	8.7	9.58		86	¹⁴ N	30.0	29.8	30.1	33.3	78
37	¹⁴ N ₂	11.6	10.0	10.6	11.14	42	87	¹⁴ N	31.3	31.5	31.7	32.5	79
	¹⁴ N ₁	9.8	7.5	8.7	9.95		88	¹⁴ N	28.8	28.7	29.1	30.5	80
38	¹⁴ N ₂	11.3	7.9	8.7	11.66	43	89	¹⁴ N	30.5	30.3	30.5	32.2	80
	¹⁴ N ₁	12.5	8.9	10.3	11.7		90	¹⁴ N	30.3	29.6	29.8	30.7	81
39	¹⁴ N ₂	11.2	9.4	9.9	10.5	44	91	¹⁴ N	30.8	30.9	31.1	31.32	82
	¹⁴ N ₁	10.9	7.2	8.5	10.6		92	¹⁴ N	30.5	30.7	31.0	31.14	82
40	¹⁴ N ₂	7.9	6.1	7.0	10.6	45	93	¹⁴ N	28.0	28.0	28.3	31.6	81
	2 ¹⁴ N	12.0	8.8	9.8	11.60		94	¹⁴ N	29.9	29.5	29.7	32.2	81
41	2 ¹⁴ N	12.2	9.2	10.1	14.7	46	95	¹⁴ N	30.5	30.6	30.8	30.7	81
42	2 ¹⁴ N	12.5	9.6	10.5	13.03	46	96	¹⁴ N	31.5	31.8	31.9	32.6	83
43	¹⁴ N ₁	15.7	12.7	13.9	16.05 ^b	47	97	¹⁴ N	28.6	28.7	29.1	30.0	83
44	¹⁴ N ₂	10.8	8.1	8.7	9.69 ^b	47	98	¹⁴ N	31.2	31.5	31.6	31.6	84
	2 ¹⁴ N	12.4	9.5	10.4	13.38		99	¹⁴ N	31.0	30.8	30.9	31.95	80
45	2 ¹⁴ N	11.1	8.4	9.3	13.15	48	100	¹⁴ N	30.3	30.7	31.0	32.0	80
46	2 ¹⁴ N	13.2	10.5	11.3	15.0	49	101	¹⁴ N	31.5	31.9	32.1	31.5	84
47	2 ¹⁴ N	12.5	9.7	10.6	15.0	48	102	¹⁴ N	30.3	30.8	31.0	30.85	85
48	2 ¹⁴ N	13.2	10.7	11.5	14.8	48	103	¹⁴ N	30.0	30.1	30.4	31.10	85
49	2 ¹⁴ N	11.4	8.6	9.5	12.9	48, 49	104	¹⁴ N	32.1	33.0	33.1	32.60	85
50	2 ¹⁴ N	16.5	14.8	15.5	17.6	48, 49	105	¹⁴ N	32.2	32.5	32.6	32.4	80
51	2 ¹⁴ N	15.0	13.3	14.0	16.0	48	106	¹⁴ N	29.0	29.2	29.6	31.0	80

^a Experimental data have been assigned with a negative sign. ^b The assignment of the experimental hfccc has been exchanged taking into account the present theoretical calculation.

nuclei. In each figure, we represent the points corresponding to the hfcc values, the bisectrice (dotted line) and the linear fit (solid line). The results of the linear regression analysis for the three basis sets are summarized in Table 3. This table contains six well-defined columns. The first column shows the calculation level, and the rest of the columns correspond to the results of the regression analysis: intercept, slope, correlation coefficient (*R*²), mean absolute deviation (MAD) and range data. The MAD

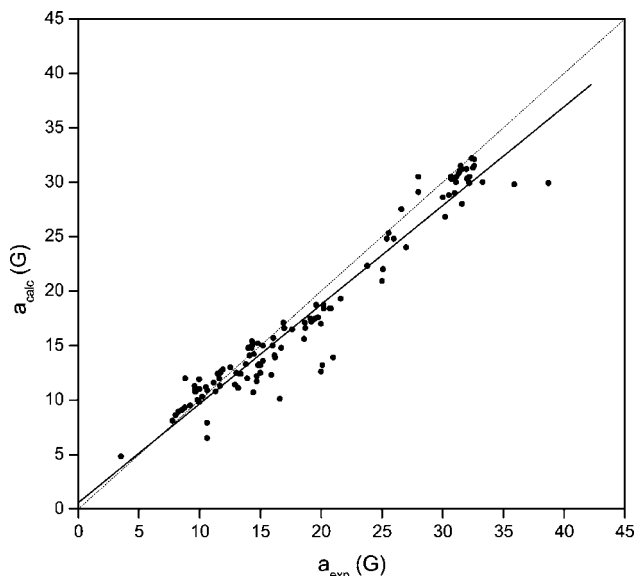
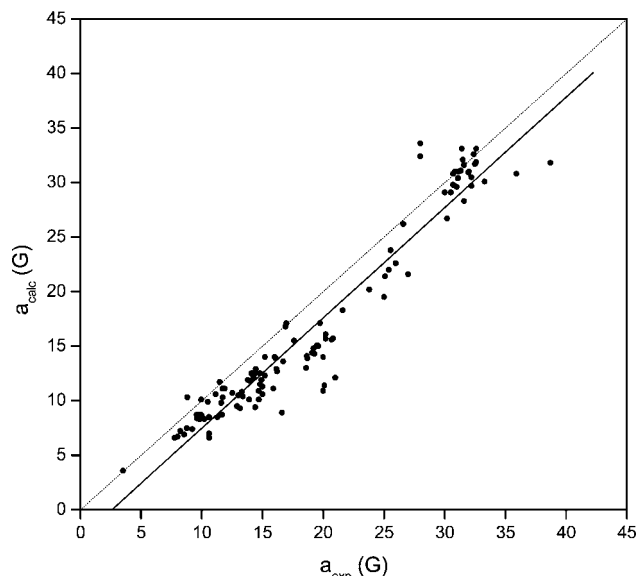
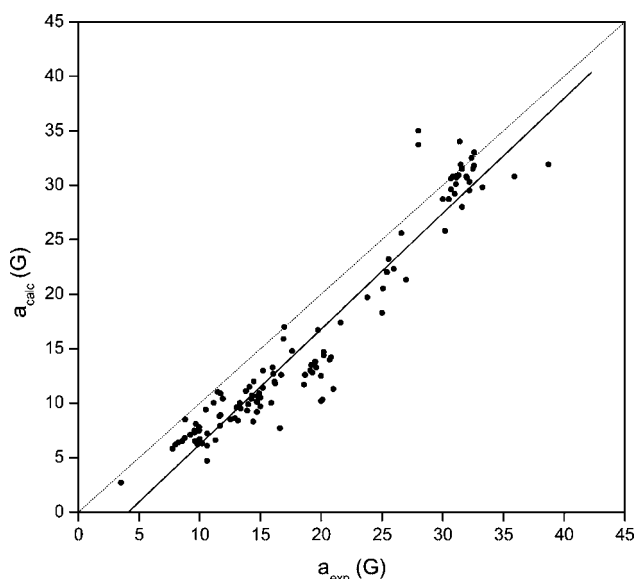
only considers the absolute value, so that all deviations are converted to positive numbers, added, and then averaged. We have defined the employed MAD for our calculations in the bottom of Table 3.

From Figures 2–4, we can extract some important considerations: slopes in Figure 3 (TZVP) and Figure 4 (EPR-III) are closer to the unit value than the slope in Figure 2 (6-31G*). However, the intercept is close to zero for the 6-31G* basis

TABLE 3: Regression Analysis for Predictions of HFCCS (G) of ^{14}N Nuclei^a

calculation scheme	intercept	slope	R^2	MAD ^b	range
B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G*	0.58072	0.9090	0.9414	1.67	27
B3LYP/TZVP/B3LYP/6-31G*	-4.37185	1.0591	0.9209	3.53	32
B3LYP/EPR-III/B3LYP/6-31G*	-2.62692	1.0117	0.9301	2.67	30

^a The number of points considered (N) is 116 in the three cases. ^b MAD (mean absolute deviation). Defined as $1/N \sum_i |a_{\text{iso}}(\text{calc}) - a_{\text{iso}}(\text{exp})|$.

**Figure 2.** Plot of theoretical vs experimental a_{iso} for ^{14}N nuclei of the radicals studied, calculated at the B3LYP/6-31G*/B3LYP/6-31G* level of theory.**Figure 4.** Plot of theoretical vs experimental a_{iso} for ^{14}N nuclei of the radicals studied, calculated at the B3LYP/EPR-III/B3LYP/6-31G* level of theory.**Figure 3.** Plot of theoretical vs experimental a_{iso} for ^{14}N nuclei of the radicals studied, calculated at the B3LYP/TZVP/B3LYP/6-31G* level of theory.

set, whereas it is larger and negative for the other two basis sets. The same general behavior is observed for the three basis sets: the majority of points are below the bisectrice, which indicates that experimental values are higher than theoretical ones. This outline is confirmed when Table 3 is analyzed. The range of values (27–32 G) and the correlation coefficients (0.92–0.94) are very similar for the three basis sets. The slopes of the TZVP and EPR-III basis sets are close to one, whereas the 6-31G* basis set yields ca. 0.91. However, intercepts are

larger and negative for the TZVP and EPR-III basis sets, and close to zero for the smallest basis set. The values of MAD show that the fit using the 6-31G* basis set is the best one, lowest, and that the use of the TZVP basis set is not convenient to compute hfccs for N nuclei.

Conclusions

This is the most significant attempt carried out to date to compare theoretical and experimental a_{iso} values of the ^{14}N nucleus using DFT methods. For this data set of 109 nitrogen radicals, 116 experimental hfccs are available for ^{14}N nuclei. DFT provides reliable predictions of the hfccs of radicals even when not large basis sets are used. Moreover, we have observed that the kind of basis set used affects the calculation significantly.

The TZVP basis set is not good to compute hfccs for the ^{14}N nucleus, because a smaller and less computationally demanding basis set (6-31G*) produces closer values to the experimental ones. The combination of the B3LYP functional with the 6-31G* basis set is very good for predicting nitrogen hfccs for radicals of moderate and large size. The error compensation between this incomplete basis set and this functional can also contribute to a better agreement with experimental data. The EPR-III basis set of Barone,¹⁶ which is close to the basis set limit and, at present, the best one for calculation of hfccs of the first- and second-row nuclei, is not the most adequate for specific calculations of a_{iso} (^{14}N) of large radicals, because its high computational cost does not correspond with the little increase in the reliability of the theoretical values obtained.

The number of components of d functions plays an important role in obtaining accurate hfccs. Although the 6-31G* basis set is the smallest basis set here employed, it provides more accurate results than the other two basis sets. This could be due to the

fact that it has six d functions instead of the five d functions of the TZVP and EPR-III basis sets, which is related to the fact that 6d involves an additional s function to complete the s space.

Acknowledgment. We gratefully acknowledge the Dirección General de Política Científica de MEC (Spain) for financial support (CTQ2005-07860).

Supporting Information Available: Table giving name, electronic ground-state symmetries and total energies for the radicals. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- (2) (a) Hermosilla, L.; Calle, P.; García de la Vega, J. M.; Sieiro, C. J. *Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 114. (b) Hermosilla, L.; Calle, P.; García de la Vega, J. M.; Sieiro, C. J. *Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7626.
- (3) Desclaux, J. P. *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 331.
- (4) (a) Hibbert, A. *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 1217. (b) Glass, R.; Hibbert, A. *J. Phys. B* **1978**, *11*, 2257.
- (5) (a) Engels, B.; Peyerimhoff, S. D.; Davidson, E. R. *Mol. Phys.* **1987**, *62*, 109. (b) Engels, B.; Peyerimhoff, S. D. *J. Phys. B* **1988**, *21*, 3459.
- (6) Knight, L. B.; Johannessen, K. D.; Cobranchi, D. C.; Earl, E. A.; Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 885.
- (7) Feller, D.; Davidson, E. R. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7580.
- (8) (a) Bauslicher, C. W., Jr.; Langhoff, S. R.; Partridge, H. J. *Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2985. (b) Bauslicher, C. W. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 518.
- (9) Chipman, D. M. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 475.
- (10) Carmichael, I. J. *Phys. Chem.* **1989**, *93*, 190.
- (11) Perera, S. A.; Watts, J. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1425.
- (12) Barone, V. In *Advances in Density Functional Methods*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995; pp 287–334.
- (13) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yan, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1998**, *37*, 785.
- (14) (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257. (b) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (15) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- (16) (a) Rega, N.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11060. (b) Barone, V. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11659.
- (17) (a) Wood, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1914. (b) Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1930. (c) Peterson, K. A.; Kendall, R. A.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9790.
- (18) Holloway, H. H.; Lüscher, E.; Novick, R. *Phys. Rev. A* **1962**, *126*, 2109.
- (19) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*, revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- (20) Fischer, H. Z. *Naturforsch.* **1965**, *20A*, 428.
- (21) Hills, G. W.; Cook, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *94*, 456.
- (22) Danen, W. C.; Kensler, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5235.
- (23) Danen, W. C.; Kensler, T. T. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2247.
- (24) Shiotani, M.; Sjöquist, L.; Lund, A.; Lunell, S.; Eriksson, L.; Huang, M. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8081.
- (25) Knight, L. B., Jr.; Steadman, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 1750.
- (26) Knight, L. B., Jr. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 313.
- (27) Danen, W. C.; Rickard, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3254.
- (28) Fessenden, R. W.; Neta, P. J. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2857.
- (29) Eastland, G. W.; Ramakrishna-Rao, D. N.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1551.
- (30) De Meijere, A.; Chaplinski, V.; Gerson, F.; Merstetter, P.; Haselbach, E. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6951.
- (31) Meijere, A.; Chaplinski, V.; Winsel, H.; Kusnetzov, M. A.; Rademacher, P.; Boese, R.; Haumann, T.; Schleyer, P. V. R.; Zywietz, T.; Jiao, H.; Merstetter, P.; Gerson, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2430.
- (32) Qin, X. Z.; Williams, F. J. *Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2292.
- (33) Nelsen, S. F.; Kessel, C. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 490.
- (34) Danen, W. C.; Rickard, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2303.
- (35) Gerson, F.; Merstetter, P.; Mascal, M.; Next, N. M. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1749.
- (36) Cooper, J. W.; Roberts, B. P.; Winter, J. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 320.
- (37) Neta, P. J.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3362.
- (38) Hudson, R. F.; Record, K. A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 539.
- (39) Hudson, R. F.; Lawson, A. J.; Record, K. A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 488.
- (40) Rao, D. N. R.; Eastland, G. W.; Symons, M. C. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 727.
- (41) Malatesta, V.; Lindsay, D. L.; Horswill, E. C.; Ingold, K. U. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 864.
- (42) Malatesta, V.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 61104.
- (43) Lunazzi, L.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5558.
- (44) Wood, D. E.; Wood, C. A.; Lathan, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9278.
- (45) Falle, H. R. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1703.
- (46) Smith, P.; Stevens, R. D.; Kaba, R. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2048.
- (47) Nelsen, S. F.; Echegoyen, L. J. *Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4930.
- (48) Nelsen, S. F.; Weisman, G. R.; Hintz, P. J.; Olp, D. M.; Fahey, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2916.
- (49) Nelsen, S. F.; Peacock, V. E.; Weissman, G. R.; Landis, M. E.; Spencer, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2806.
- (50) Gerson, F.; Lopez, J.; Akaba, R.; Nelsen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6716.
- (51) McKinney, T. M.; Geske, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3013.
- (52) Alder, R. W.; Sessions, R. B.; Mellor, J. M.; Raulin, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 747.
- (53) Kirste, B.; Alder, R. W.; Sessions, R. B.; Bock, M.; Kurreck, H.; Nelsen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2635.
- (54) Dinnocenzo, J. P.; Banach, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 971.
- (55) Sustmann, R.; Sauer, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1248.
- (56) Rhodes, C. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3215.
- (57) Krynitzy, U.; Gerson, F.; Wiberg, N.; Veith, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 755.
- (58) Ess, C. H.; Gerson, F.; Adam, W. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 2078.
- (59) Williams, F.; Guo, Q. X.; Petillo, P. A.; Nelsen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7887.
- (60) Gerson, F.; Qin, X. Z. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1498.
- (61) Beringer, F. R.; Castle, J. G. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 1954.
- (62) Adams, J. Q.; Niksic, S. W.; Thomas, J. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 654.
- (63) Hudson, A.; Hussein, H. A. *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1299.
- (64) Lemaire, H.; Marechal, Y.; Ramasseul, R.; Rassat, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 372.
- (65) Wajer, T. A. J.; Mackor, A.; de Boer, T. J.; van Voorst, J. D. W. *Tetrahedron* **1967**, *32*, 4021.
- (66) Wajer, T. A. J.; Mackor, A.; de Boer, T. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 568.
- (67) Morat, C.; Rassat, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 893.
- (68) Kayen, A. H. M.; de Boer, K.; de Boer, T. J.; van Voorst, J. D. W. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, 1.
- (69) Dupeyre, M.; Rassat, A. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1501.
- (70) Hudson, A.; Hussein, H. A. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1346.
- (71) Rolfe, R. E.; Sales, K. D.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1171.
- (72) Aurich, H. G.; Hahn, K.; Stork, K.; Weiss, W. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 969.
- (73) Hayat, H.; Silver, B. L. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 72.
- (74) Eiben, K.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3387.
- (75) Gilbert, B. C.; Trenwith, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1973*, 2010.
- (76) Prokov'ev, A.; Chibrikov, V. M.; Yuzhakova, A.; Kostyanovskii, R. G. *Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1966**, 1105.
- (77) Mulvey, D.; Waters, W. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 666.

- (78) McDowell, C. A.; Farmer, J. B.; Gardner, C. L.; Gerry, M. C. L. Raghunathan, P. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2448.
- (79) Thomas, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1446.
- (80) Gilbert, B. C.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 123.
- (81) Brokenshire, J. L.; Roberts, J. R. Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7040.
- (82) Ingold, K. U.; Brownstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1817.
- (83) Gilbert, B. C.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc. B* **1966**, 722.
- (84) Gilbert, B. C.; Malatesta, V.; Norman, R. O. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3290.
- (85) Gilbert, B. C.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc. B* **1967**, 981.
- (86) Eriksson, L. A.; Wang, J.; Boyd, R. J.; Lunell, S. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 792.



DFT study of the EPR spectral pattern of propagating methacrylic radicals

Laura Hermosilla^a, Paloma Calle^a, Carlos Sieiro^{a,*}, Nuria García^b, Pilar Tiemblo^b,
Julio Guzmán^b

^a *Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid, Spain*

^b *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C., Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid, Spain*

Received 28 March 2007; accepted 5 September 2007

Available online 12 September 2007

Abstract

The EPR spectral pattern observed in the bulk polymerization of methacrylic monomers was theoretically investigated by DFT methodology. The conformational analysis of the propagating radical by the rotation around the C_α–C_β bond, was performed using the B3LYP/6-31G* computational scheme. To obtain accurate values of the isotropic hyperfine coupling constants (hfccs) a higher level protocol, B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, was applied. The experimental 13-line spectrum registered at the first stage of the polymerization was assumed to correspond to a free rotating radical in a fluid medium and it was simulated just considering the most stable conformation. The 9-line spectrum registered at high conversions was interpreted in terms of highly hindered rotational conformers frozen in the very viscous medium. This spectrum was well reproduced by a model which considers the sum of the individual spectra of the conformations spread around the most probable. Each of these contributing spectra was obtained on the basis of the computed hfccs for the considered conformations and weighted by his relative Boltzmann population according to the DFT analysis. Besides, the calculated hfccs showed an excellent agreement with those predicted by the Heller–McConnell relationship, which confirms the coherence of the DFT methodology for this kind of calculations.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: DFT; EPR; Conformation; Hyperfine coupling constant; Free radical polymerization; Propagating methacrylic radical; Heller–McConnell relationship

1. Introduction

The theoretical evaluation of the hyperfine coupling constants is a powerful tool for the analysis of the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectra. However, the isotropic hyperfine coupling constant (hfcc) is a local property, which means that it is very sensitive to the spin density at the nucleus position, and, therefore, being difficult to compute in a quantitative agreement with the experimental data [1,2]. For a suitable description of the hyperfine structure of the radicals, post Hartree–Fock (post HF) methodologies in conjunction with extremely

large basis sets are needed. This involves a highly demanding computational time and, as a consequence, their application is restricted to very small systems [3–5]. Density Functional Theory (DFT) [6] methodology is a very promising alternative to post HF methods due to the fact that DFT methods partly include electron correlation through the exchange–correlation functional, leading to accurate values of spin density with lower computational time. Moreover, its favorable scaling, in comparison with correlated *ab initio* molecular orbital methods, allows the determination of spin densities for radicals of much larger size by using a much less expensive basis set. Particularly, the use of hybrid DFT methods, such as B3LYP, with an adequate basis set, provides theoretical values of hfccs in very good agreement with the experimental data [7–15].

* Corresponding author. Tel.: +34 91 4974951; fax: +34 91 4974512.
E-mail address: carlos.sieiro@uam.es (C. Sieiro).

In the last decades, EPR spectroscopy has been profusely applied to the study of free radical polymerization, allowing a deeper insight into the structure and properties of the propagating species [16–19]. In particular, the spectra obtained in the bulk polymerization of methacrylic monomers show an evolution from a 13-line spectrum, in the early stage of the polymerization reaction, to a 9-line pattern, registered at high conversion, i.e. high viscosity medium [20,21]. Both spectra have been attributed to the propagating radical but there has been controversy whether they are due to a single or several conformers of this radical. Among other authors, Symons [22] suggested the occurrence of a unique conformation of the propagating radical which gives rise to both, 13-line and 9-line spectra. The couples of internal lines of the 13-line spectrum would have larger line-width and they could be sufficiently close to each other to appear as single broad line, resulting in the 9-line pattern. Kamachi et al. [16,23] explained the origin of the 9-line spectrum on the basis of two exchangeable conformations of the propagating radical and a Gaussian distribution of them. On the other hand, Zhu et al. [24] and Shen et al. [25] stated that the 13-line and 9-line spectra correspond to the propagating radical in different surroundings. Tonge et al. [26] proposed that the origin of the two spectral patterns is due to the chain length and not to the environment of the propagating radical. On the basis of computer simulations, they suggested that the 13-line spectrum might be due to a freely tumbling short radical, whereas the sterically hindered, non-rotating macroradical, present at high conversions, is responsible for the 9-line spectrum. Karatekin et al. [27] ruled out the former hypothesis when they observed, by means of time-resolved EPR technique, a 9-line spectrum for the shortest chain radical (degree of polymerization equal to the unity). Matsumoto and Giese [28] developed a new model suggesting that the registered spectra are due to the superposition of two conformers of the propagating radical, one of which could convert into the other, but they assumed that the steric hindrance at the radical center leads to a sp^3 -hybridization rather than a sp^2 -hybridization. However, such an assumption is not supported by the literature on free radicals, reporting that even sterically hindered radicals are still sp^2 -hybridized [29,30].

In all this discussion, the conformational structure of the propagating radical seems to be a crucial element to understand the experimental results. The aim of the present work is to shed some light on this controversial topic by computing the conformational structure and the hfccs of the propagating methacrylic radical using a quantum chemistry method and the corresponding Boltzmann population analysis. The calculated hfccs and conformational energies values lead us to propose a coherent explanation on the evolution of the EPR spectra during the polymerization reaction.

2. EPR measurements

EPR spectra were recorded by using a Bruker ESP 300E spectrometer. A solution of distilled methyl methacrylate

(MMA, Aldrich, 99%) with azobisisobutyronitrile (AIBN, Fluka, purified by recrystallization from methanol) as thermal initiator (0.2 M) was placed in a 3-mm diameter quartz tube. The polymerization reactions were carried out in the cavity of the EPR spectrometer at 333 K. To register the spectra, the conditions were: microwave frequency, 9.5 GHz; modulation frequency, 100 kHz; modulation amplitude, 0.5 mT; conversion time, 40 ms; time constant, 655 ms; power, 6.32 mW; receiver gain 3×10^5 ; scan number, varying from 1 to 10 depending on the radical intensity.

3. Computational details

3.1. Propagating radical model

In this study, we have assumed that only one radical species, the propagating radical, is responsible for the EPR spectra. For the sake of simplicity, the poly(methyl methacrylate) (PMMA) was adopted as a model for the polymethacrylic family. Only the last two monomer units of the macroradical were taken into account, that is to say, a limited sequence consisting of the radical end unit and a penultimate monomer unit, with a planar zig-zag conformation. The rest of the polymer chain was substituted by a hydrogen atom. We checked the suitability of this model carrying out prospective calculations with different longer chain length radicals, pointing out that these changes do not improve the results obtained with the proposed model. Also, calculations including solvent effects [31] were performed but no significant changes in both, the hfccs or the relative energies, were observed.

3.2. Hyperfine coupling constants and conformations

The hfccs that give rise to the EPR spectra of methacrylic radicals are basically due to three equivalent protons belonging to the free rotating methyl group and the two methylene protons which magnitude depends on the orientation of the $C_\beta-H_\beta$ bond respect to the p-orbital bearing the lone electron [32]. This is the main reason why, in a first approximation, we focused in the study of conformational energies when varying the internal rotation angle τ , whereas the rest of internal rotation angles were kept fixed. The calculation of the conformational energies of the propagating radical was carried out by DFT methodology on the structures that result when rotating around the $C_\alpha-C_\beta$ bond. Kamachi et al. [23] applied a similar approach using not a quantum mechanics based theory but a molecular mechanics. The latter method takes into account only internal rotation, non-bonding atomic interaction and electrostatic interaction, but electrons are not explicitly considered. DFT methodology, in contrast to molecular mechanics methods, is able to provide also the hfccs. The computed hfccs along with a Boltzmann population analysis around the minimum energy position have allowed us to explain the changes in the EPR spectral pattern with the progress of the polymerization.

3.3. Functional and basis sets

Calculations were carried out by means of the B3LYP functional, which is an hybrid method including the Becke's three parameter exchange functional [33] with the non-local correlation functional of Lee et al. [34]. Due to the large size of the analyzed system, the computations were performed using two basis sets of contracted Gaussian functions, namely 6-31G* [35,36] and TZVP [37]. The first one, 6-31G*, is a relatively small basis set including a quality double- ζ plus polarization and a contraction scheme for the second-row elements of (10s4p1d)/[3s2p1d], whereas TZVP is a DFT-optimized valence triple- ζ basis set. The former, 6-31G*, was used to obtain the conformational energies by varying the internal rotation angle τ at intervals of 10° ($\tau = 180^\circ$ defines the planar zig-zag conformation). Thus, the potential energy curve of the system as a function of the rotation angle τ was obtained. Subsequently, a full optimization of the geometry of the minimum energy conformations was performed at the same calculation level. The TZVP basis set was applied to determine the hfccs. The B3LYP/TZVP scheme is very appropriate for the calculation of hfccs of medium and large size systems, as in the present case, since it provides quite accurate values of this magnetic parameter with

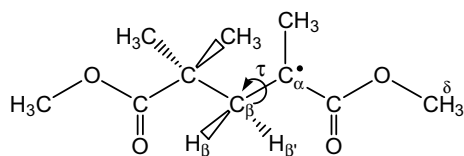


Fig. 1. Schematic diagram of the PMMA propagating radical model.

not very high computational cost [12–15]. The spin-unrestricted theory was applied since we were dealing with open-shell systems. All computations were performed using the Gaussian 03 package [38], and EPR spectral simulations were carried out by P.E.S.T. WinSIM program [39].

4. Results and discussion

4.1. Conformational analysis

In a first approximation, the conformational analysis of the PMMA propagating radical was computed at B3LYP/6-31G* level when rotating around the internal rotation angle τ and considering a zig-zag planar conformation in the rest of the chain, as drawn in Fig. 1. The energies of the conformations so obtained are shown in Fig. 2. The results indicated that there are two preferred conformations, A and B, with identical energy, whose structures around the radical center are plotted in Fig. 3. Taking into consideration the definition of τ and the structural schemes in Fig. 3, the dihedral angles formed between β -protons and the semi-occupied p-orbital, θ and θ' , could be easily obtained. In the inset in Fig. 2, the change in conformational energy for rotation around conformations A and B, as a function of θ , is depicted.

To get a better theoretical approximation, the two equivalent conformations with the lowest energy, A and B, were taken as input for a full optimization geometry using the computational scheme B3LYP/6-31G*. From this calculation we obtained a more accurate value of the τ angle from the full optimized minimum energy conformations, hereinafter referred as A' and B'. This angle was 96° for conformation A' and 266° for conformation B'.

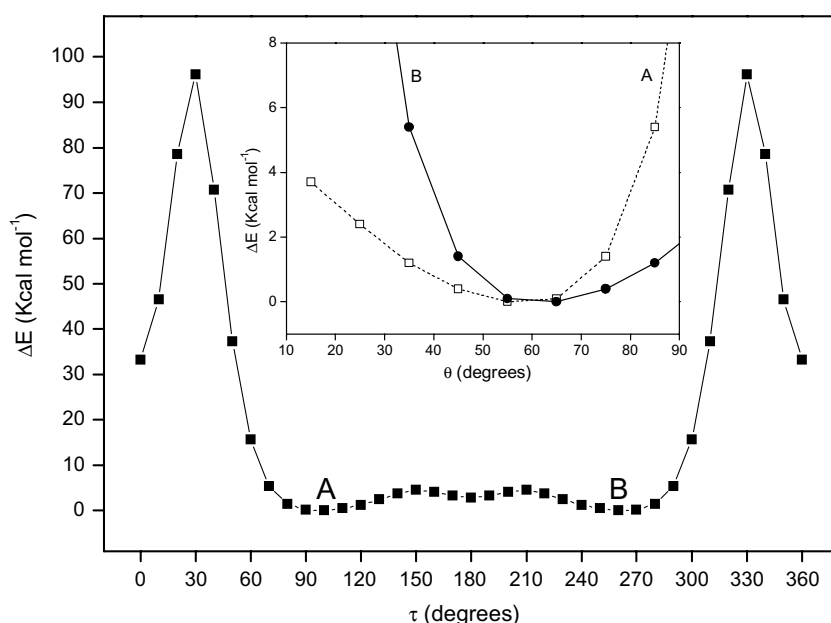


Fig. 2. Energy variation of the PMMA propagating radical computed at B3LYP/6-31G* level as a function of the internal rotation angle τ , and as a function of the dihedral angle θ (inset).

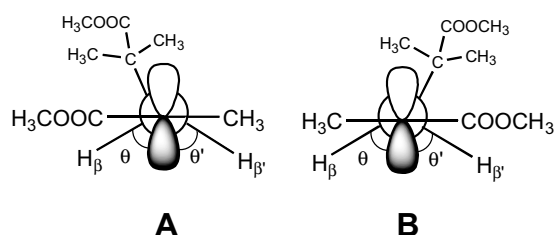


Fig. 3. Schematic diagram of the two preferred conformations of the PMMA radical.

The optimized dihedral angles were: $\theta = 55^\circ$ and $\theta' = 65^\circ$ for conformation A' and $\theta = 65^\circ$ and $\theta' = 55^\circ$ for conformation B'.

4.2. Isotropic hyperfine coupling constants

To obtain accurate values of the hfccs and the energies for both optimized conformations, A' and B', a single point calculation at B3LYP/TZVP level was carried out. As expected, the obtained energies resulted to be identical for both conformations and with a value of -692.427496 au. On the other hand, the hfccs for both conformations, A' and B', were 1.40 and 0.88 mT for the protons of the methylene group, and 2.10 mT for the methyl protons. The computed hfccs were in very good agreement with the experimental data obtained at low conversion, 1.41, 0.86 and 2.25 mT, respectively. The calculation also predicted an hfcc of 0.13 mT for the H_δ of the methyl protons of the ester group, but the low signal intensity obtained under the current experimental conditions did not allow to observe this splitting. Fig. 4 shows an experimental spectrum recorded during the first stage of the MMA polymerization together with his simulation according to the hfccs derived from DFT calculations and using a line-width of 0.4 mT (as experimentally observed). As can be seen, the DFT calculation was able to reproduce quite accurately

the 13-line spectrum just considering the minimum energy conformation. Further interpretation of this spectrum, taking into account fast conformational equilibrium, as well as an explanation for the 9-line spectrum observed at high conversion is given in the next section.

4.3. Changes in the EPR spectral pattern

As above mentioned, the 13-line spectrum registered during the first stage of the polymerization of methacrylic monomers can be adequately simulated just considering the most stable conformation of the propagating radical. At low monomer conversion, the polymerization medium is fluid. Therefore, it can be assumed that fast radical rotation is allowed, and the conformational equilibrium is reached. Under these conditions, the experimental spectrum should be also well reproduced if the hfccs are obtained as a weighted average of those of the different conformations involved in the rotational equilibrium. Thus, the simulation of the spectrum, considering such an equilibrium, requires the calculation of the coupling constants and the energies of the populated conformations, obtained by rotation of the τ angle in the optimized geometries A' or B'. As done for conformations A' and B', the energy and the hfccs of the populated conformations were computed at B3LYP/TZVP level. The results corresponding to single points of the structures obtained when the angle is tilted at intervals of 5° are gathered in Table 1. Actually, these data refer to the results obtained for conformation A', that is to say, when the turns were made around the position corresponding to conformation A'. Results for conformation B' are symmetric, and that is the reason why they have not been included in the table. The eight columns in Table 1 list, for each obtained conformation: the tilt angle (α) respect to the preferred conformation, the dihedral angles (θ and θ'), the difference in energy (ΔE) compared to the preferred conformation, the Boltzmann population at 333 K (N_i), and the hfccs of the methylene ($a(H_\beta)$ and $a(H_{\beta'})$) and the methyl protons ($a(CH_3)$). As can be seen, only conformations with tilt angle between -15° and $+15^\circ$ ($\Delta\alpha = 30^\circ$) are populated. Therefore, only

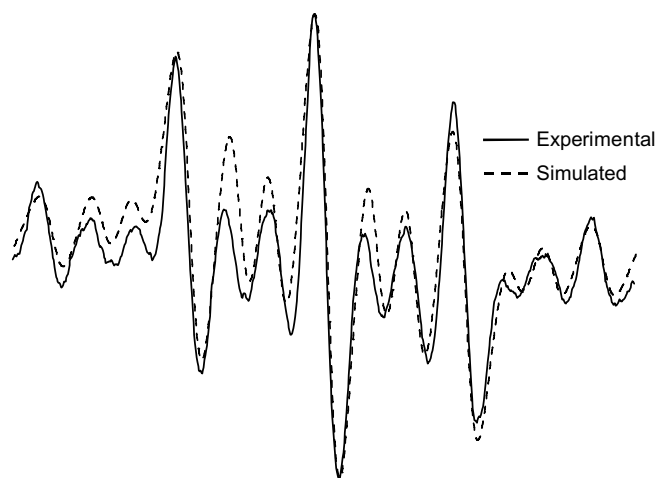


Fig. 4. EPR spectra of the PMMA propagating radical: experimental (solid line) and simulated according to the theoretical hfccs obtained at B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* level (dotted line).

Table 1

Tilt angle (α), dihedral angles (θ and θ'), difference in energy (ΔE), Boltzmann population at 333 K (N_i), hfccs of methylene ($a(H_\beta)$ and $a(H_{\beta'})$) and methyl protons ($a(CH_3)$) of the PMMA radical, computed at B3LYP/TZVP level

α ($^\circ$)	θ ($^\circ$)	θ' ($^\circ$)	ΔE (kcal mol $^{-1}$)	N_i (%)	$a(H_\beta)$ (mT)	$a(H_{\beta'})$ (mT)	$a(CH_3)$ (mT)
-20	75	45	3.97	0	0.34	2.22	2.14
-15	70	50	1.68	2	0.54	1.87	2.13
-10	65	55	0.80	8	0.78	1.53	2.12
-5	60	60	0.25	18	1.07	1.20	2.11
0	55	65	0.00	28	1.40	0.88	2.10
5	50	70	0.07	24	1.72	0.63	2.09
10	45	75	0.42	14	2.07	0.41	2.08
15	40	80	1.01	6	2.42	0.24	2.07
20	35	85	2.65	0	2.76	0.13	2.06

these conformations contribute to the EPR spectral pattern. The averaged hfccs so obtained (1.51 and 0.85 mT for the protons of the methylene group, and 2.10 mT for the methyl protons) change slightly with respect to those calculated just considering the minimum energy conformation and are also in good agreement with the hfccs experimentally observed.

As the polymerization proceeds, the 8 inner lines of the 13-line spectrum ($5 + 8$) become less and less intense, compared to the intensity of the 5 outer ones. At high conversion, the 8 inner lines overlap in pairs evolving to a 9-line spectrum ($5 + 4$). Under these conditions, the reaction medium is fairly rigid which can lead to an important limitation in the mobility around the C_α – C_β bond. These circumstances should be introduced in the model to reproduce the 9-line pattern obtained at high conversion. As it was pointed out by Iwasaki and Sakai [40] as the polymerization progresses, the radical passes of being surrounded by monomer molecules to being trapped in the irregular polymer matrix. In this case, the internal rotation is highly restricted resulting in “frozen” conformations spread in an angle distribution around the preferred conformation. In reaction conditions that highly restrict the conformational exchange, the experimental EPR spectrum is the result of the superposition of the individual spectra, each of them with a relative intensity proportional to its mole fraction [41]. Several authors [40,42–44] have simulated the 9-line spectrum as the superposition of conformations around the most probable and, in absence of an accurate potential curve, a Gaussian distribution of populations was assumed [23].

Applying this consideration to our theoretical model, we have simulated the 9-line EPR spectrum assuming that the

hindered rotation in a highly viscous medium will lead to a distribution of frozen conformations around the most favorable. The weight of each conformation in the final spectrum was calculated on the basis of its Boltzmann population previously obtained. We had not resorted to a Gaussian distribution of the population since we disposed of the energy of each conformation obtained from de DFT analysis.

The EPR spectra depicted in Fig. 5b show the simulations with the computed parameters for addition of weighed individual spectra corresponding to conformations spread at an $\Delta\alpha$ between 0° and 30° around the most stable one and assuming a line-width of 0.4 mT for all of them.

The experimentally observed evolution of the EPR spectrum with monomer conversion is shown in Fig. 5a. The experimental 9-line spectrum, registered at 83% conversion, is adequately simulated considering the conformations within a $\Delta\alpha = 20^\circ$ (Fig. 5b).

For the intermediate reaction stages (conversion within 20% and 70%) we experimentally observed a 13-line spectrum in which the intensity of the eight inner lines decreased progressively, while the relative intensity of the other five lines remained constant. These inner lines turned into four lines for conversion degree higher than 70%, leading to the observed 9-line spectrum.

As the reaction proceeds, the viscosity of the medium increases and we propose that it leads to a progressive restriction in the rotation at the radical center. Accordingly, we have modeled this experimental transition shown in Fig. 5a by using two approaches: (i) an increasingly wider distribution of conformations around the preferred one [43]. Under this approximation, the EPR spectrum observed at 60% conversion is reasonable well simulated considering

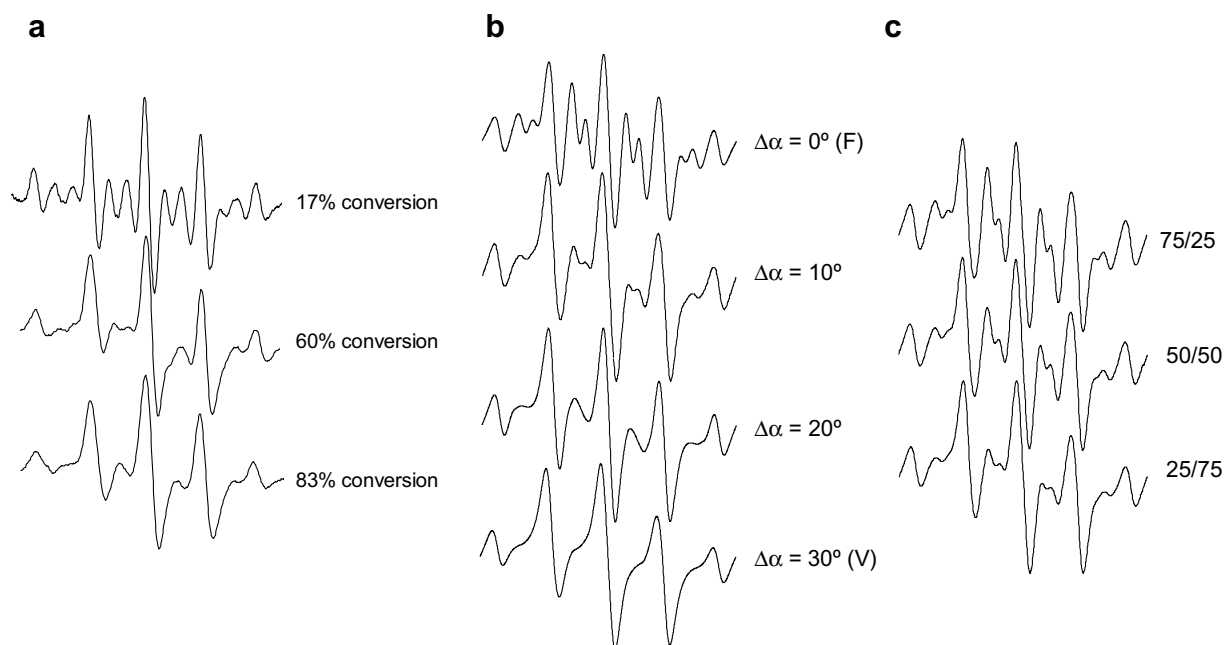


Fig. 5. (a) Experimental spectra registered during the MMA bulk polymerization. (b) Spectra of the PMMA radical simulated with the computed parameters for different distributions of the tilt angle α . (c) Spectra of the PMMA radical simulated by mixing of spectra in fluid and viscous media.

the conformations distributed within $\Delta\alpha = 10^\circ$ (Fig. 5b). (ii) a mixture of radicals in different environments [24] (Fig. 5c). Thus, the EPR spectrum registered at 60% conversion can be well simulated assuming a ratio of 25/75 of the spectrum of radicals in a fluid microenvironment (F in Fig. 5b) and the spectrum of radicals in a viscose microenvironment (V in Fig. 5b). We are aware that both approaches are more intuitive than physically meaningful and a rigorous treatment of this intermediate situation, corresponding to a slow-motional regime, would require a more complex model on the basis of the stochastic Liouville equation [45,46], but this is out of the scope of the present work.

4.4. Heller–McConnell relation

In carbon-centered π radicals, such as methacrylic radicals, the hyperfine splitting constant associated with the

β -protons, $a(H_{\beta i})$, is given by the well known empirical relation proposed by Heller and McConnell [32]:

$$a(H_{\beta i}) = C \cos^2 \theta_i \quad (1)$$

where C is a constant and θ is the angle between the C_β – H_β bond and the singly occupied 2p orbital of the α carbon atom, both projected on a perpendicular plane to the C_α – C_β bond.

To obtain the hfccs of methylene protons as a function of θ for the methacrylic propagating radical, the empirical relation (1) was applied. We considered the constant C equal to 4.5 mT, which corresponds to the estimated value for the studied radicals obtained from the observed coupling constant of the freely rotating methyl group (2.25 mT), as the average value of $\cos^2 \theta$ is 0.5. The as-obtained hfccs were compared with the corresponding DFT data, that is, with the theoretical values calculated in

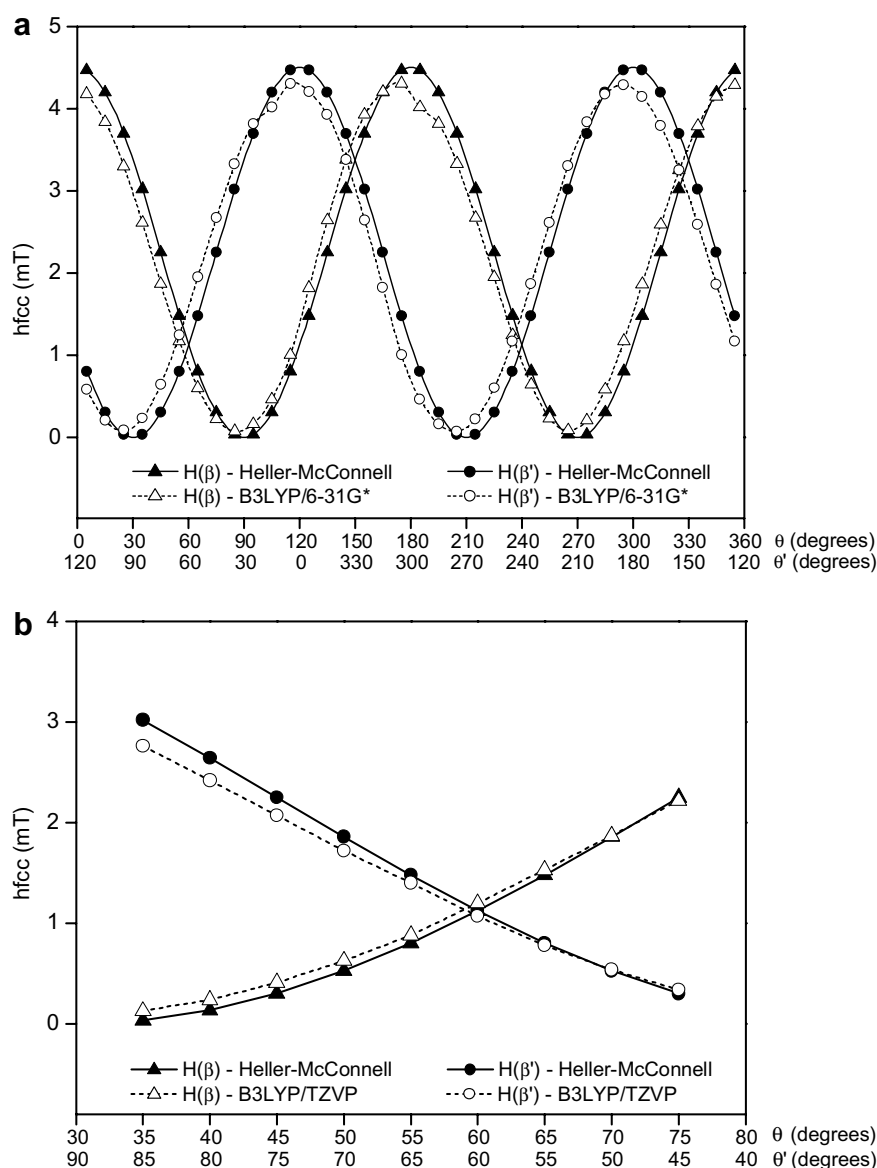


Fig. 6. (a) Comparison between the hfccs of the methylene protons (β and β') for the different conformations of the PMMA propagating radical from the Heller–McConnell relation and from the calculations at B3LYP/6-31G* level. (b) Idem at B3LYP/TZVP level for the populated conformations.

previous sections at B3LYP/6-31G* level (for the conformations obtained in Section 4.1) and B3LYP/TZVP level (for conformations described in Section 4.3). Fig. 6a shows the hfccs for both methylene protons, H_β and $H_{\beta'}$, in the whole range of possible values for the dihedral angle θ (from 0° to 360°) calculated either by Eq. (1) (solid lines) or at B3LYP/6-31G* level (dotted lines). Fig. 6b shows the comparison between the hfccs values predicted by the Heller–McConnell relation (solid lines) when θ varies from 35° to 75° (i.e. around the equilibrium position of conformation A') and the corresponding results derived from the computations at B3LYP/TZVP level (dotted lines). From these graphs we can conclude that even with the smaller basis set, 6-31G*, the computed hfccs for β -protons were in very good agreement with the values that the empirical relation, proposed by Heller and McConnell, predicts for this radical. As expected, if the quality of the calculation is improved employing a larger and more suitable basis set, such as the TZVP, the results derived from both methods are getting even closer. Thus, the theoretical hfccs of methylene protons according to B3LYP/TZVP basis set when $\theta = 55^\circ$ were 1.40 and 0.88 mT, very close to the values estimated by Eq. (1), 1.48 and 0.80 mT, respectively. We consider that the excellent concordance between the results derived from Heller–McConnell relation, based on experimental data, and those obtained from a quantum chemistry method (DFT) is indeed paradigmatic.

5. Conclusions

The conformation and the EPR spectra of the PMMA propagating radical were theoretically studied using DFT methodology.

The variation in the conformational energy indicates that there are two preferred equivalent conformations, whose hfccs calculated at B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G* level are in very good agreement with the experimental 13-line EPR spectrum registered at low conversion, when the medium is fluid and the propagating radical freely rotate.

As the polymerization reaction proceeds, the EPR spectral pattern evolves to a 9-line spectrum. This spectrum is well simulated assuming the contribution of frozen conformations within a tilt angle distribution around the most stable one and weighing each conformation according to its relative Boltzmann population. The high viscosity of the medium prevents the rotation of the propagating radical.

The excellent concordance between the hfccs obtained from DFT calculations, and those predicted by the Heller–McConnell relation for the β -protons of this radical, supports the validity of the proposed computational protocol for the calculation and prediction of this magnetic property.

Acknowledgements

This work has been supported by the project: CTQ2005-07860/BQU of the Dirección General de Política Científica

of MEC (Spain). N. García thanks “Programa Ramón y Cajal” for funding.

References

- [1] D. Feller, E.R.J. Davidson, *Chem. Phys.* 80 (1984) 1006.
- [2] B. Engels, S.D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* 67 (1989) 583.
- [3] M.B. Huang, H.U. Suter, B. Engels, S.D. Peyerimhoff, S. Lunell, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9724.
- [4] D.M. Chipman, in: S.R. Langhoff (Ed.), *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Kluwer, Amsterdam, 1995, p. 109.
- [5] V.G. Malkin, O.L. Malkina, L.A. Eriksson, D.R. Salahub, in: J.M. Seminario, P. Politzer (Eds.), *Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [6] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [7] V. Barone, in: D.P. Chong (Ed.), *Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, 1995, pp. 287–334.
- [8] R. Batra, B. Giese, M. Spichty, G. Gescheidt, K.N.J. Houk, *Phys. Chem.* 100 (1996) 18371.
- [9] R. Janoschek, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1521.
- [10] A. Zakrassov, M.J. Kaftory, *Solid State Chem.* 75 (2002) 169.
- [11] M.T. Nguyen, S. Creve, L.G.J. Vanquickenborne, *Phys. Chem.* 101 (1997) 3174.
- [12] L. Hermosilla, P. Calle, J.M. García de la Vega, C. Sieiro, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1114.
- [13] L. Hermosilla, P. Calle, J.M. García de la Vega, C. Sieiro, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 7626.
- [14] L. Hermosilla, P. Calle, C. Sieiro, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 180 (2005) 1421.
- [15] L. Hermosilla, P. Calle, J.M. García de la Vega, C. Sieiro, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13600.
- [16] M. Kamachi, *Adv. Polym. Sci.* 82 (1987) 207.
- [17] M. Kamachi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 269.
- [18] B. Yamada, D.G. Westmoreland, S. Kobatake, O. Konosu, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 565.
- [19] V.P. McCaffrey, E.J. Harbron, M.D.E. Forbes, *Macromolecules* 38 (2005) 3342.
- [20] J. Shen, Y. Tian, Y. Zeng, Z. Qiu, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 8 (1987) 615.
- [21] N. García, J. Guzmán, E. Riande, P. Calle, C. Sieiro, *Polymer* 42 (2001) 6425.
- [22] M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc.* (1963) 1186.
- [23] M. Kamachi, Y. Kuwae, S. Nozakura, *Polym. J.* 13 (1981) 919.
- [24] S. Zhu, Y. Tian, A.E. Hamielec, D.R. Eaton, *Macromolecules* 23 (1990) 1144.
- [25] J. Shen, G. Wang, M. Yang, Y. Zheng, *Polym. Int.* 28 (1992) 75.
- [26] M.P. Tonge, R.J. Pace, R.G. Gilbert, *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 3159.
- [27] E. Karatekin, B. O'Shaughnessy, N.J. Turro, *Macromolecules* 31 (1998) 7992.
- [28] A. Matsumoto, B. Giese, *Macromolecules* 29 (1996) 3758.
- [29] C. Hesse, J. Roncin, *J. Mol. Phys.* 19 (1970) 803.
- [30] D. Griller, K.U. Ingold, P.J. Krusic, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6750.
- [31] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027.
- [32] C. Heller, H.M.J. McConnell, *Chem. Phys.* 32 (1960) 1535.
- [33] A.D.J. Becke, *Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [34] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1998) 785.
- [35] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A.J. Pople, *Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- [36] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213.
- [37] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 560.
- [38] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B.

- Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [39] D.R.J. Duling, *Magn. Res. Series B* 104 (1994) 105.
- [40] M. Iwasaki, Y. Sakai, *J. Polym. Sci., Part A* 7 (1969) 1537.
- [41] E.J. Harbron, V.P. McCaffrey, R. Xu, M.D.E. Forbes, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9182.
- [42] M.E. Best, P.H. Kasai, *Macromolecules* 22 (1989) 2622.
- [43] Y. Tian, S. Zhu, A.E. Hamielec, D.B. Fulton, D.R. Eaton, *Polymer* 33 (1992) 384.
- [44] A.M. Ferretti, G. Constante, A. Ponti, *Res. Chem. Intermed.* 28 (2002) 159.
- [45] A. Polimeno, J.H. Freed, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10995.
- [46] V. Barone, A. Polimeno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4608.

Persistent Radicals and Transfer Reactions in the Postpolymerization of Methyl Methacrylate

Nuria García,^{*,†} Pilar Tiemblo,[†] Laura Hermosilla,[‡] Paloma Calle,[‡] Carlos Sieiro,[‡] and Julio Guzmán[†]

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C., Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain, and Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received April 18, 2007; Revised Manuscript Received August 10, 2007

ABSTRACT: The posteffects in the polymerization of methyl methacrylate at low monomer conversions are studied. The experimental two-step method consists of a short initial photoinduced polymerization period and subsequent register of the monomer concentration evolution in the dark. After switching off the light, the radical concentration drops sharply, but a nonnegligible concentration of persistent radicals continues the polymerization reaction for long periods of time, yielding ultrahigh molecular weight materials (over 10 000 monomer units). By a fitting procedure applied to the conversion–time curves obtained during the dark period, average values of the termination rate coefficients, $\langle k_t \rangle$, scarcely exceeding 10 000 L mol⁻¹ s⁻¹, and radical concentrations at the beginning of the postpolymerization about 10⁻⁸ mol L⁻¹ are determined. The reliability of these fitting results is checked by the design of reactions with similar polymerization rate but under steady-state conditions. The molecular weight of the polymers synthesized during the dark period is controlled by the transfer reactions to the monomer and to the initiator. Both transfer reaction constants are estimated by using a method based on the analysis of the instantaneous chain length distribution. The extremely low $\langle k_t \rangle$ values obtained by the analysis suggest that the power-law exponents which describe the chain-length dependency of k_t should be higher than the unity for long radicals even in dilute solution (i.e., at low monomer conversions).

Introduction

The research on free-radical polymerization kinetics is a fashionable field since new challenges and questions have risen with the advent of modern and sophisticated synthetic and analytical techniques. The relevance of free-radical polymerization reactions in industry makes this topic attractive not only from the academic but also from the technical and practical points of view. The complexity of the study of these systems lies in the wide diversity of coexistent species with different reactivities and chain lengths. This implies serious problems in the determination of absolute values of the rate coefficients that control the process. In this sense, the efforts made by the IUPAC Working Party on Polymerization Kinetics and Processes to provide reliable values of the rate parameters for free-radical polymerizations are remarkable. After the publication of a paper series dealing with benchmark values of propagation rate coefficients, k_p , for different monomers,¹ the ultimate aim of this IUPAC task group is the termination reaction.^{2,3} The termination between radicals is a diffusion-controlled event; this means that the termination rate coefficient, k_t , depends not only on the chain length of the involved radicals but also on the viscous properties of the surroundings. Theoretical and experimental approaches to the study of the chain-length and conversion dependency of k_t have for decades caught the attention of many researchers, the vast literature on this topic being a proof.^{4–17}

The value usually obtained in most of the experimental works described in the literature is an overall or average rate coefficient for termination, $\langle k_t \rangle$, defined as²

$$\langle k_t \rangle = \sum_{\text{all } i} \sum_{\text{all } j} k_t^{ij} \frac{[R_i][R_j]}{[R]^2} \quad (1)$$

where k_t^{ij} is the termination rate coefficient between radicals of chain length i and j , of concentration $[R_i]$ and $[R_j]$, respectively, over the total radical concentration $[R]$. From steady-state experiments varying the reaction conditions and the polymerization time, the dependency of $\langle k_t \rangle$ on the viscosity of the medium, on the monomer nature, and on the conversion can be determined. However, given that under those conditions radicals of many different chain lengths are simultaneously present, the inference of k_t^{ij} is experimentally unattainable.

To tackle this question, a different experimental approach has been developed that consists of the determination of termination rate coefficients between radicals of identical chain lengths, k_t^{ii} . In this regard, the so-called single-pulse pulsed-laser polymerization technique, SP-PLP, pioneered by Buback et al.¹⁸ is probably the most widely known one. This technique is based on the application of a laser pulse to a polymerizable system and subsequently on-line registration of the monomer conversion. The assumption is made that the short width of the laser pulse makes the coexistent radicals be of almost identical chain length during the time after the pulse. The main shortcomings arise from an accurate register of monomer conversion and from the need to accumulate signals to obtain reliable results for some systems. A recent improvement on this technique consists of the monitoring of the radical concentration decay by time-resolved electron paramagnetic resonance (EPR), which provides a greater accuracy than the monomer concentration register and turns into easier data analysis.¹⁹ Maybe, the only objection to this technique is that radical concentrations not exceeding 10⁻⁷ mol L⁻¹ are almost undetectable by EPR but by no means can be considered negligible in the analysis.

* Corresponding author. E-mail: ngarcia@ictp.csic.es.

[†] C.S.I.C.

[‡] Universidad Autónoma de Madrid.

From these SP-PLP experiments, the values of k_t^{ii} and not k_t^{ij} are made available. A work by de Kock et al.²⁰ described a simple modification to the SP-PLP technique to gain access to k_t^{ij} . This is based on the application of a second pulse laser shortly after the first one; knowing the radical concentrations originated from both laser pulses, the k_t^{ij} values would be directly calculated. However, the experimental limitations imposed by the calculus still make this method inaccurate for long chain radicals.

Very recently, Barner-Kowollik and co-workers have proved that k_t^{ii} values can also be accessible by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) in combination with measurements of polymerization rate.²¹ They anticipated the potential determination of k_t^{ij} values by using this experimental approach.²²

The experimental k_t^{ii} values determined as above-described agree fairly well with the so-called “composite model” states by Smith et al.¹⁷ This model assumes the usual power-law dependency of k_t^{ii} on chain length i

$$k_t^{ii} = k_t^{1,1} i^{-\beta} \quad (2)$$

where $k_t^{1,1}$ is the termination rate coefficient for two monomeric free radicals and β is the exponent which assesses the chain-length dependency, in such a way that the higher its value, the stronger the decline of k_t^{ii} with increasing radical length. The “composite model” proposes $\beta \approx 0.5$ for small radicals and a smoother chain-length dependency for long radicals ($i > 100$) holding $\beta \approx 0.16$. The model is not only consistent with the available experimental k_t^{ii} values but also enables an interpretation of $\langle k_t \rangle$ values obtained under steady-state conditions.

In a recent paper,²³ we obtained $\langle k_t \rangle$ values barely exceeding $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ during the postpolymerization of different methacrylic monomers. These $\langle k_t \rangle$ values can hardly be explained by chain-dependent k_t models which assume power-law exponents lower than the unity. Such $\langle k_t \rangle$ values could be considered as reasonable during the classical posteffect experiments, i.e., at relative high monomer conversion and where viscosity effects on the radical diffusion are expected.¹² On the contrary, the peculiarity of our postpolymerization experiments was that we detected the presence of long-lived radicals at very low monomer conversions and in systems where the rate of initiation was null. Under these conditions, the preferential stop-chain event was the transfer to the monomer; notwithstanding this fact, ultrahigh molecular weight polymers were obtained. These experiments were carried out with three methacrylic monomers bearing bulky ester residue, which, in principle, leads to expect lower $\langle k_t \rangle$ values.²⁴

The aim of the present work is to investigate this posteffect on the most widely studied methacrylic monomer, methyl methacrylate (MMA). The same experimental protocol which was previously used will be followed to analyze the polymerization kinetics of MMA but extending the study to different initiators and reaction conditions. These unusual conditions enable the determination of $\langle k_t \rangle$ and the transfer rate constants to the monomer and to the initiators, which definitively contributes to obtain a better knowledge of the free-radical polymerization kinetics in general and of MMA reactions, in particular.

Experimental Section

Materials. Methyl methacrylate (MMA, Fluka, 99%) was distilled under high vacuum before use. The photoinitiators, 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, Aldrich, 99%) and 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP, Al-

drich, 98%), were used as received. Azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) was purified by recrystallization from methanol.

Polymerization Reactions. *Photopolymerizations and Reactions in the Dark.* MMA solutions (5 mL) with different DMPA and MMMP concentrations ranging from 0.1 mol L^{-1} (0.128 g of DMPA or 0.139 g of MMMP) to $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1.0×10^{-2} g of DMPA or 1.1×10^{-2} g of MMMP) were prepared. The solutions were subjected to several freeze–pump out–thaw to remove dissolved oxygen. 0.8 mL of the degassed solution was placed inside a jacketed cylindrical quartz cell (path length 5 mm), which was connected to a thermostatic bath with recirculating water at 25 °C. The photopolymerization reaction was performed inside an ultraviolet cross-linker (UPV, model CL-1000L) operating at $\lambda = 365 \text{ nm}$. The exposure times ranged between 2 and 25 min, depending on the initiator type and concentration and the desired conversion. Thus, 3 min of exposure time with a DMPA concentration of $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ was needed to reach a 5% conversion of monomer into polymer, whereas 5 min was needed to reach the same conversion when MMMP was used as initiator at the same concentration. The monomer concentration was monitored by FT-IR spectroscopy (Spectrum One, Perkin-Elmer) in the region of the first overtone of C–H stretching vibrations, at around 6170 cm^{-1} . The first spectrum after UV light exposure, which gave the initial monomer conversion, was recorded in all the reactions 1 min after the illumination period. The sample was kept inside the IR cavity during the dark period, and the monomer concentration was sequentially registered. After a certain conversion was reached, the resulting polymer was precipitated in methanol containing traces of hydroquinone to prevent further polymerization and was isolated prior to SEC analysis.

Blank experiments, reproducing the reaction conditions but without previous photopolymerization, were carried out to check whether primary radicals from the photoinitiators could be generated during the dark time.

An additional polymerization reaction initiated by a pulsed laser (Quanta-Ray Nd:YAG laser, Spectra Physics, operating at 355 nm, 50 mJ per pulse, 0.1 s between laser pulses) was carried out. The initiator was MMMP at a concentration of $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. The pulsed laser polymerization reaction took place inside a quartz cell identical to that above-described, and 1800 pulses were needed to reach 3% conversion. After laser pulsing, the subsequent polymerization in the dark was also monitored by FT-IR spectroscopy.

Thermal Polymerizations. The thermal polymerizations of MMA at 25 °C were carried out with AIBN acting as initiator. The AIBN concentrations were varied from 1×10^{-2} to 0.45 mol L^{-1} (from 8.2×10^{-3} to 0.37 g of AIBN in 5 mL). The reaction protocol to perform the thermal polymerization was identical to that used for the photopolymerizations, also in regard to the first photoinduced polymerization period inside the ultraviolet cross-linker.

Size Exclusion Chromatography Analysis. Molecular weight distributions (MWD) were determined by means of size-exclusion chromatography (SEC) using a Waters 1515 HPLC pump, a Waters 2414 refractive index detector, and a set of three Waters columns with nominal pore sizes of 10^2 , 10^4 , and 10^6 Å . The eluent was tetrahydrofuran at 35 °C pumped at 1 mL min^{-1} . The SEC setup was calibrated against polystyrene (PS) standards of narrow polydispersity ($MW = 580\text{--}5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, Polymer Standards). Absolute molecular weights of the pMMA samples were estimated via the principle of universal calibration²⁵ using the Mark–Houwink parameters $K = 1.14 \times 10^{-4} \text{ dL g}^{-1}$, $\alpha = 0.716$ for PS and $K = 9.44 \times 10^{-5} \text{ dL g}^{-1}$, $\alpha = 0.719$ for pMMA were taken from the literature.^{26,27}

Results and Discussion

Photopolymerization of Methyl Methacrylate. Previous to the analysis of the reaction kinetics in the dark, an estimation of the radical concentration during the photoinitiated polymerization period, $[R]_{ph}$, can be done. According to eq 3, where $[M]_{0,ph}$ and $[M]_{ph}$ are the initial and instantaneous monomer

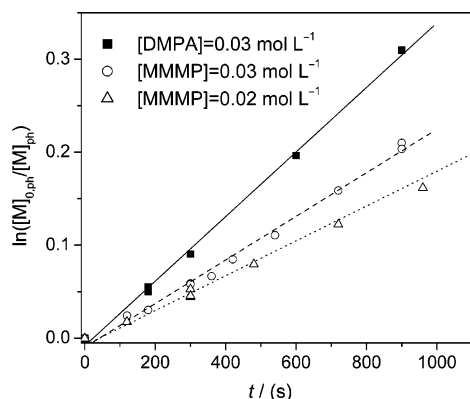


Figure 1. Conversion–time curves in 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)-initiated and 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)-initiated bulk free-radical photopolymerization of methyl methacrylate at 25 °C. The photoinitiator type and concentrations are given within the figure. Straight lines represent the linear fits of the data.

concentrations, the plots of monomer conversion as a function of irradiation time would yield straight lines if the photoinduced polymerizations proceeded under steady-state conditions.

$$\ln\left(\frac{[M]_{0,ph}}{[M]_{ph}}\right) = k_p[R]_{ph}t \quad (3)$$

Figure 1 shows the conversion–time data for some of the photopolymerization experiments initiated by DMPA and MMMP at 25 °C. The resulting plots were adequately fitted by straight lines from the slopes of which $[R]_{ph}$ can be derived just by knowing the k_p value at this temperature ($327 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).²⁸ The obtained values are listed in Tables 1 and 2 for DMPA-initiated and MMMP-initiated polymerizations, respectively.

The stationary radical concentration was found to be higher in the DMPA-initiated photopolymerizations than in those initiated by MMMP at the same concentration. This obviously results in a higher polymerization rate when DMPA is using as photoinitiator. As one can expect, the $[R]_{ph}$ increases as the initiator concentration does so. This increase is, however, gentler at high initiator concentrations due probably to radical quenching. On the other hand, the $[R]_{ph}$ during the photopolymerization of MMA is 3-fold lower than the value obtained for butyl methacrylate (BMA) and 5-fold lower than in the case of dodecyl methacrylate (DMA); both monomers polymerizations under identical reaction conditions as those used in this work.²³ This fact gives an indication of the high $\langle k_t \rangle$ value associated with the bulk MMA polymerization in comparison to those observed for other alkyl methacrylates.

Postpolymerization in the Dark after UV Photoinitiation.

After the disruption of the steady-state conditions by switching off the UV source, the monomer concentration in the dark was monitored by FT-IR during long periods of time. Some representative examples of the observed changes in monomer conversion as a function of time for experiments with DMPA and MMMP are plotted in Figures 2 and 3, respectively.

As can be observed in these figures, the polymerization reaction in the dark proceeded during long times rendering outstanding conversions, x_{dark} , regardless of the type of initiator (and the monomer conversion during the previous photopolymerization, x_{ph}). This result indicates that the radical concentration after stopping the production of primary radicals from the initiator is by no means negligible. A captious question can be

posed as to whether the photoinitiators are able to decompose into primary radicals and initiate the polymerization in the dark. In general, the rates of initiation of the photoinitiators during dark period are genuinely considered as negligible or simply null. However, given the long-time experiments carried out in this work, an experimental check of this statement is mandatory. Several blank experiments were performed with both photoinitiators at different concentrations and skipping the initial photopolymerization. The monomer concentration was monitored by FTIR during long periods of time in a similar fashion as was done during regular experiments. Neither monomer conversion nor the presence of polymer after precipitation of the solution was observed in any of these blank experiments. Therefore, the MMA dark polymerization must be ascribed to the existence of long-lived radicals which persist after switching off the UV source, as was observed for other methacrylic monomers.²³

Concerning the dark polymerization kinetics, the DMPA-initiated polymerizations (Figure 2) seem to be more dependent on the x_{ph} than those experiments in which the photoinitiator was MMMP (Figure 3). More information on kinetic parameters can be obtained from the analysis of the conversion–time curves according to the equations below.

The dark-time polymerization rate can also be described by the usual equation for steady-state conditions

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[R][M] \quad (4)$$

where $[M]$ and $[R]$ account for the monomer and the radical concentrations, respectively, during the dark time. Since the rate of initiation during the postpolymerization is null, the time evolution of the radical concentration is on its turn given by eq 5

$$-\frac{d[R]}{dt} = \langle k_t \rangle [R]^2 \quad (5)$$

(Note the absence of factor 2 in the second term of eq 5 for better comparison with the results from previous work.²³) The integrated equation that can be derived from eqs 4 and 5 reads

$$\frac{[M]_0}{[M]} = (1 + \langle k_t \rangle [R]_0 t)^{k_p/\langle k_t \rangle} \quad (6)$$

where $[M]_0$ and $[R]_0$ are the initial monomer and radical concentrations, respectively, after switching off the light. To obtain eq 6, the assumptions of time-invariant k_p and $\langle k_t \rangle$ are made. This is true for k_p since the existence of very small propagating radicals during the postpolymerization is not expectable. On the contrary, as k_t is essentially chain length dependent, the assumption of time-independent k_t involves that rendered $\langle k_t \rangle$ values will represent the average termination rate coefficient of the persistent radicals during the postpolymerization in the dark.

According to eq 6, the nonlinear curve fitting of the monomer conversion data shown in Figures 2 and 3 allowed to determine the coupled parameter values $\langle k_t \rangle [R]_0$ and $k_p/\langle k_t \rangle$ values for each postpolymerization experiment. As an example, the resulting fitting curves of the data plotted in Figures 2 and 3 are included in the graphs. By having k_p at hand,²⁸ the individual $\langle k_t \rangle$ and $[R]_0$ values were estimated from the afore described products. The as-obtained values of $[R]_0$ and $\langle k_t \rangle$ are gathered in Tables 1 and 2 for DMPA-initiated and MMMP-initiated experiments, respectively.

Table 1. Experimental Information and Results for the 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)-Initiated Polymerization Experiments of Methyl Methacrylate^a

entry	[DMPA]/ (mol L ⁻¹)	<i>x</i> _{ph}	<i>x</i> _{dark}	10 ⁶ [R] _{ph} / (mol L ⁻¹)	$\langle k_t \rangle$ / (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	10 ⁸ [R] ₀ / (mol L ⁻¹)	DP _{n,ph}	DP _{n,dark}	DP _{n,initial}	10 ⁴ <i>C</i>
1	0.008	0.05		0.53			190			
2	0.008	0.05	0.03	0.53	2346	0.98	181	4841	945	2.92
3	0.008	0.07	0.05	0.53	5804	1.27	163	4812	1032	3.19
4	0.008	0.08	0.21	0.53	419	0.52	162	8558	1305	1.68
5	0.03	0.05		1.06			161			
6	0.03	0.05	0.06	1.06	643	1.01	89	3581	561	3.44
7	0.03	0.05	0.11	1.06	4694	1.29	81	3804	543	3.10
8	0.03	0.05	0.12	1.06	3109	1.30	67	3682	514	3.23
9	0.03	0.05	0.25	1.06	4107	1.38	69	5550	598	2.29
10	0.03	0.09	0.07	1.06	7513	1.95	96	3335	573	3.91
11	0.03	0.18	0.09	1.06	2152	1.55	96	2800	711	5.49
12	0.03	0.27	0.13	1.06	2281	2.71	105	2649	819	6.93
13	0.10	0.03	0.11		1573	0.59	63	6433	704	2.07

^a Photoinitiator concentration, [DMPA], monomer conversion and radical concentration during the photopolymerization, *x*_{ph} and [R]_{ph}, respectively, monomer conversion during the postpolymerization, *x*_{dark}, radical concentration at the beginning of the postpolymerization, [R]₀, average termination rate coefficient during postpolymerization, $\langle k_t \rangle$, number-average degrees of polymerization for the polymers obtained during the photopolymerization and the postpolymerization, DP_{n,ph} and DP_{n,dark}, respectively, number-average degree of polymerization for the persistent radicals at the beginning of the postpolymerization, DP_{n,initial}, slope of the linear fit of the semilogarithmic plots of the chain length number fraction as a function of chain length in the high molecular weight region, *C*.

Table 2. Experimental Information and Results for the 2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)-Initiated Polymerization Experiments of Methyl Methacrylate^a

entry	[MMMP]/ (mol L ⁻¹)	<i>x</i> _{ph}	<i>x</i> _{dark}	10 ⁶ [R] _{ph} / (mol L ⁻¹)	$\langle k_t \rangle$ / (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	10 ⁸ [R] ₀ / (mol L ⁻¹)	DP _{n,ph}	DP _{n,dark}	DP _{n,initial}	10 ⁴ <i>C</i>
14	0.02	0.02	0.02	0.57	11632	1.40	179	6466	1193	2.59
15	0.02	0.03	0.07	laser	350	0.26		5960	1055	2.50
16	0.02	0.04	0.04	0.57	7042	0.77	234	6417	1220	2.48
17	0.02	0.04	0.09	0.57	2335	0.51	196	6956	1179	2.24
18	0.02	0.04	0.12	0.57	18782	1.62	114	9849	1055	1.30
19	0.02	0.04	0.52	0.57	3098	0.50	134	11197	1010	1.10
20	0.02	0.08		0.57			230			
21	0.02	0.08	0.02	0.57	14650	1.17	170	8161	1511	2.03
22	0.02	0.08	0.04	0.57	8706	0.87	216	9474	1600	1.65
23	0.02	0.08	0.05	0.57	32745	2.21	211	9939	1564	1.54
24	0.02	0.08	0.06	0.57	12068	0.95	174	8423	1380	1.81
25	0.02	0.08	0.17	0.57	1642	0.23	189	9845	1304	1.41
26	0.02	0.08	0.31	0.57	3450	0.43	300	11158	1166	1.17
27	0.02	0.12	0.05	0.57	10388	1.27	185	7193	1396	2.37
28	0.02	0.12	0.09	0.57	6340	0.99	175	6919	1334	2.36
29	0.02	0.15	0.03	0.57	5249	0.86	196	6947	1754	2.67
30	0.02	0.24		0.57			198			
31	0.02	0.24	0.06	0.57	<100	0.72	221	6719	1902	2.80
32	0.02	0.24	0.17	0.57	<100	0.56	221	6432	1618	2.73
33	0.02	0.24	0.24	0.57	<100	0.98	235	6502	1675	2.77
34	0.03	0.05	0.02	0.72	1200	0.57	138	6058	1444	2.80
35	0.03	0.18		0.72			167			
36	0.03	0.18	0.10	0.72	1022	1.36	141	3770	977	4.17
37	0.10	0.03	0.05	0.78	23430	0.58	144	11067	1247	1.15
38	0.10	0.08	0.07	0.78	5678	0.42	133	7941	1115	1.86

^a Photoinitiator concentration, [MMMP], monomer conversion and radical concentration during the photopolymerization, *x*_{ph} and [R]_{ph}, respectively, monomer conversion during the postpolymerization, *x*_{dark}, radical concentration at the beginning of the postpolymerization, [R]₀, average termination rate coefficient during postpolymerization, $\langle k_t \rangle$, number-average degrees of polymerization for the polymers obtained during the photopolymerization and the postpolymerization, DP_{n,ph} and DP_{n,dark}, respectively, number-average degree of polymerization for the persistent radicals at the beginning of the postpolymerization, DP_{n,initial}, slope of the linear fit of the semilogarithmic plots of the chain length number fraction as a function of chain length in the high molecular weight region, *C*.

The [R]₀ values scarcely exceed 2×10^{-8} mol L⁻¹, and they are generally higher for DMPA-initiated polymerizations than for those initiated by MMMP. However, there is no influence of the initiator concentration on the [R]₀ values. In addition, these values in the DMPA-initiated experiments show the trend to increase as *x*_{ph} does so, whereas the same trend in MMMP-initiated experiments is not straightforward. These results are consistent with the higher radical concentration detected during the photopolymerization for the DMPA-initiated reactions and also explain why DMPA-initiated experiments in the dark are more dependent on *x*_{ph}. In comparison with the results obtained for other alkyl methacrylates,²³ the estimated [R]₀ values in the postpolymerization of MMA are more than 7-fold lower than

in the postpolymerization of BMA and even 1 order of magnitude lower than in the case of the postpolymerization of DMA under identical conditions. This also agrees with the results obtained during the photopolymerization time.

However, the $\langle k_t \rangle$ values obtained from the fitting procedure with the conversion data during the postpolymerization of MMA are very similar to those previously reported for BMA and DMA. Therefore, the well-known dependency of the alkyl chain length on the $\langle k_t \rangle$ values is not detected in these postpolymerization reactions. This fact is explained by the nature of the propagating radicals in the postpolymerization period: no primary radicals are produced, and only long-chain radicals persist. Under such conditions the alkyl chain of the monomer

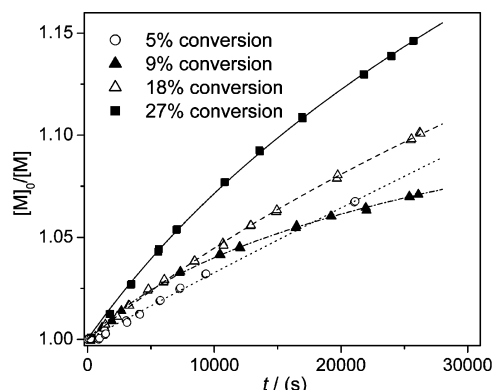


Figure 2. Changes in monomer concentration with time for methyl methacrylate bulk polymerization in the dark after 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)-initiated photopolymerization in which the monomer conversions were 5, 9, 18, and 27% (entries 6, 10, 11, and 12 in Table 1). The initial DMPA concentration was 3×10^{-2} mol L $^{-1}$. The lines represent the best fits for the experimental data according to eq 6.

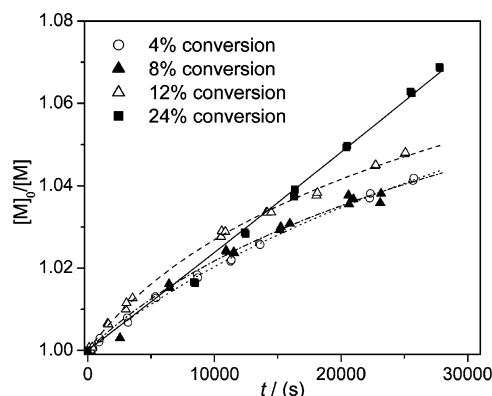


Figure 3. Changes in monomer concentration with time for methyl methacrylate bulk polymerization in the dark after 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)-initiated photopolymerization in which the monomer conversions were 4, 8, 12, and 24% (entries 16, 22, 27, and 31 in Table 2). The initial MMMP concentration was 2×10^{-2} mol L $^{-1}$. The lines represent the best fits for the experimental data according to eq 6.

entity cannot play an important role on the radical diffusion rate and, hence, on the termination rate coefficient.

In addition, the $\langle k_t \rangle$ values listed in Tables 1 and 2 are rarely larger than 10^4 L mol $^{-1}$ s $^{-1}$. Given the relative low x_{ph} values, a relationship between this parameter and the $\langle k_t \rangle$ values obtained cannot be directly assigned but can be suspected. However, the experiments in which large x_{dark} were achieved clearly show a distinct behavior associated with the variation of $\langle k_t \rangle$ with monomer conversion. In this connection, Figure 4 shows some experiments where the reactions in the dark were let to proceed up to conversions higher than 20%.

Up to roughly 10% conversion, the reactions in the dark time shown in Figure 4 proceeded in a similar fashion as those shown in Figures 2 and 3. For approximately the same x_{ph} , DMPA-initiated experiment (entry 9 in Table 1, Figure 4) exhibited a higher polymerization rate than the experiment initiated by MMMP (entry 26 in Table 2, Figure 4) due to the lower $[R]_0$ value of the latter. The same happens when comparing both MMMP-initiated experiments (entries 26 and 33 in Table 2, Figure 4) at different x_{ph} : the higher the x_{ph} , the larger the $[R]_0$ and, hence, the higher the polymerization rate. However, a sharp increase in the polymerization rate over 10% conversion in the dark time, i.e., an autoacceleration phenomenon, is a common

Table 3. Experimental Information and Results for the Azobis(isobutyronitrile) (AIBN)-Initiated Polymerization Experiments of Methyl Methacrylate^a

entry	[AIBN]/ (mol L $^{-1}$)	x_{ph}	x_{th}	$10^8[R]_{th}/$ (mol L $^{-1}$)	DP $_{n,ph}$	DP $_{n,th}$	10^4C
39	0.01	0.03	0.03	0.18	425	24244	0.40
40	0.01	0.03	0.05	0.23	419	25766	0.37
41	0.03	0.04	0.04	0.42	242	15182	0.87
42	0.03	0.04	0.06	0.38	258	14886	0.74
43	0.05	0.04	0.02	0.61	260	11053	1.37
44	0.10	0.04	0.04	0.84	216	8843	1.78
45	0.10	0.04	0.31	0.93	167	10843	0.99
46	0.25	0.03	0.04	1.20	170	7192	2.12
47	0.25	0.03	0.18	1.27	105	8342	1.49
48	0.32	0.02	0.03	1.59	187	6616	2.39
49	0.32	0.02	0.23	1.52		12297	
50	0.45	0.02	0.06	1.67	172	6000	2.55

^a Initiator concentration, [AIBN], monomer conversion during the photopolymerization, x_{ph} , monomer conversion during the thermal polymerization, x_{th} , radical concentration during the thermal polymerization, $[R]_{th}$, number-average degrees of polymerization for the polymers obtained during the photopolymerization and the thermal polymerization, DP $_{n,ph}$ and DP $_{n,th}$, respectively, slope of the linear fit of the semilogarithmic plot of the chain length number fraction as a function of chain length in the high molecular weight region, C .

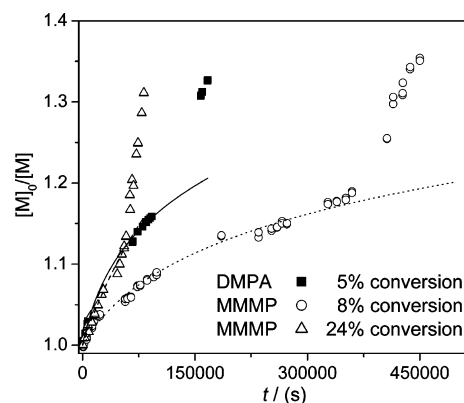


Figure 4. Changes in monomer concentration with time for methyl methacrylate bulk polymerization in the dark up to high conversions (entry 9 in Table 1 and entries 26 and 33 in Table 2). The initiator type and the conversion during the photopolymerization time are given within the figure. The lines represent the best fits for the experimental data (only considered up to 10% conversion) according to eq 6.

feature for the three experiments depicted in Figure 4. This increase must be ascribed to a lowering in $\langle k_t \rangle$ as the reaction proceeds, mainly caused by a progressive rise in the viscosity of the medium. Actually, evaluations of eq 6 for assumed $\langle k_t \rangle$ values lower than k_p would render such a continuous increase in the polymerization rate, which is an additional indication of the genuineness of the behavior during the dark period.

At this point, it must be noticed that the laser-initiated reaction (entry 15 in Table 2) could be said to exhibit a lower $[R]_0$ value than an analogous experiment initiated by the UV lamp (see as example entry 17 in Table 2). This could be due to the narrower radical size distribution produced by the laser initiation, but in essence, both initiation sources led to similar results during the postpolymerization.

On the other hand, the radical average half-lifetimes, τ , derived from the inverse of the product $\langle k_t \rangle [R]_0$ are extremely long, which will obviously result in very high molecular weight materials produced during the dark period. Before discussing this point, it is worth analyzing the kinetics of the MMA polymerization with a continuous primary radical generation (i.e., thermally initiated) at the same temperature at which the postpolymerization reactions were carried out.

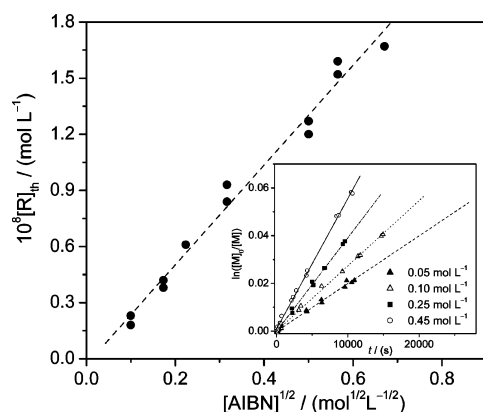


Figure 5. Square root dependence of the radical concentration under steady-state conditions, $[R]_{th}$, on the azobis(isobutyronitrile) (AIBN) concentration. Plotted in the inset are some examples of conversion–time data from which the $[R]_{th}$ were derived (entries 43, 44, 46, and 50 in Table 3).

Thermal Polymerization. The low $[R]_0$ values rendered by the fitting procedure preclude a radical detection by conventional methods such as EPR.²³ Nevertheless, to check the reliability of the fitting, similar radical concentrations as those found during postpolymerization can be achieved under steady-state conditions using a thermal initiator. Then, to study the differences, if any, between steady-state and postpolymerization conditions, some experiments with AIBN concentrations ranging from 1×10^{-2} to 0.45 mol L^{-1} were carried out. For a better comparison, the AIBN-initiated reactions were also subjected to a previous photoinitiated period, but only up to very low conversions (no more than 4%). Experimental conditions and results from the thermal polymerizations are listed in Table 3. The thermal polymerization experiments were designed to provide steady-state radical concentrations, $[R]_{th}$, within the range found for the $[R]_0$ in the postpolymerization reactions.

The steady-state assumption leads to the following equation

$$[R]_{th} = \left(\frac{2fk_d[I]}{\langle k_t \rangle_{th}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

were f , k_d , and $[I]$ are the efficiency, the decomposition rate constant, and the concentration of the initiator, respectively. $\langle k_t \rangle_{th}$ in eq 7 refers to the average termination rate coefficient under steady-state conditions. Therefore, the radical concentration under steady-state conditions is linearly dependent on the square root of the initiator concentration. This dependence is confirmed for the thermal polymerizations performed in this work and shown in Figure 5. According to eq 3, the $[R]_{th}$ values were obtained from the slopes of the lines resulting of fitting conversion–time plots (some examples are shown in the inset of Figure 5). The so-obtained radical concentrations are listed in the fifth column of Table 3. As intended, these values are of the same order as the $[R]_0$ obtained in the postpolymerization experiments (lower than $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$), but in the AIBN-initiated experiments, they have been achieved by a continuous generation of primary radicals from the initiator.

In addition, from the slope obtained by the linear fit of the data plotted in Figure 5, a $\langle k_t \rangle_{th}$ value for the thermal polymerizations can be estimated. Assuming $f = 0.5$ and $k_d = 5.58 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ at 25°C (both values extracted from the literature²⁹), $\langle k_t \rangle_{th} = 7.84 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is obtained, a value which is in agreement with others found in the literature³⁰ (note again the absence of factor 2 for describing the termination rate).

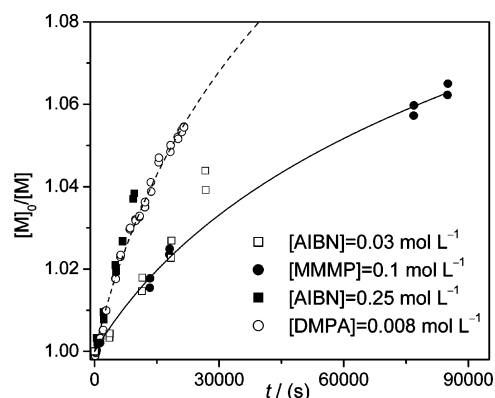


Figure 6. Changes in monomer concentration with time for methyl methacrylate postpolymerization and thermally initiated polymerization (entry 3 in Table 1, entry 38 in Table 2, and entries 41 and 46 in Table 3). The initiator type and initial concentration are given within the figure. The lines represent the best fits for the experimental data according to eq 6.

On the other hand, the comparison between thermally initiated and the postpolymerization reactions is shown in Figure 6. To build this figure, two pairs of experiments in which both $[R]_{th}$ and $[R]_0$ were practically identical were chosen. As before stated, the $[R]_0$ values for the postpolymerization reactions are independent of the initiator concentration; the opposite occurs in the thermally initiated polymerization. The changes in monomer concentration during postpolymerization are adequately fitted by eq 6, whereas straight lines (obviously only up to such low conversions as shown in Figure 5) described the changes in monomer concentration during thermally initiated polymerizations. This is so because there is a progressive diminishing in the radical concentration during postpolymerization, whereas thermally initiated reactions proceed under steady-state conditions.

However, what is really remarkable from the observation of Figure 6 is that the polymerization rates at low conversions for thermally initiated and postpolymerization reactions are very similar when comparing experiments in which $[R]_{th}$ and $[R]_0$ are identical, regardless of their actual values. This fact strongly suggest that the fitting procedure used in the postpolymerizations provides reliable $[R]_0$ values, and therefore, the $\langle k_t \rangle$ values listed in Tables 1 and 2 are not far for reality. The implications which these extremely low values for $\langle k_t \rangle$ have in conventional free radical kinetics will be discussed in a forthcoming section.

Molecular Weight Distributions. The peculiar reaction conditions during the postpolymerization experiments will presumably produce high molecular weight PMMA. The number-average degree of polymerization for the fraction of polymer yielded during the initial photoinitiated reaction, $DP_{n,ph}$, and during the dark period, $DP_{n,dark}$, are both gathered in Tables 1 and 2. All the samples exhibited bimodal MWD pattern induced by these two polymerization regimes. The polymers synthesized during the first stage exhibit number-average molecular weights which are controlled by the initiator concentration, whereas the polymers obtained during the second stage (postpolymerization time) show no trend with initial initiator concentration and are outstandingly high as a rule. Some MWD corresponding to different experiments are depicted in Figures 7 and 8. Shared features of the resulting materials obtained during the postpolymerization reactions can be deduced from these figures: (i) MMMP-initiated experiments generally rendered higher molecular weight materials than those initiated by DMPA, (ii) the higher the conversion during postpolymerization, the higher the molecular weight of the resulting polymer,

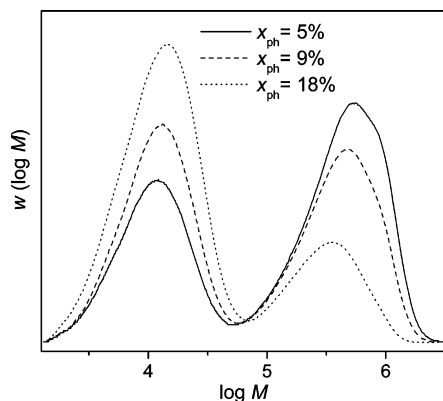


Figure 7. Molecular weight distributions of the polymers obtained after 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)-initiated experiments in which the initial monomer conversions during the photopolymerization time, x_{ph} , were 5, 9, and 18% (entries 6, 10, and 11 in Table 1). The conversions during the postpolymerizations vary for each experiment.

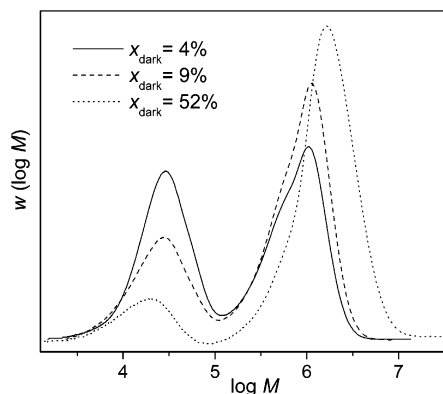


Figure 8. Molecular weight distributions of the polymers obtained after 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)-initiated experiments in which the monomer conversions during the postpolymerization, x_{dark} , were 4, 9, and 52% (entries 16, 17, and 19 in Table 2). The conversion during the initial photopolymerization was 4% for the three samples.

and (iii) the higher the conversion during the initial photopolymerization period, the lower the molecular weight of the polymer obtained during the dark period. These observations can adequately explain in terms of the differences found in the $[R]_0$ values. However, a comparison between experiments with similar $[R]_0$ values but different initiators provides further information.

The number-average degrees of polymerization for the polymers obtained from AIBN-initiated experiments, $DP_{n,th}$, are also listed in Table 3. The sixth column of this table shows also the number-average degrees of polymerization corresponding to the fraction of polymer obtained during the first photoinitiated period, $DP_{n,ph}$. The molecular weights of the polymers obtained by thermal polymerizations are dependent on the initiator concentration as usually occurs: the highest molecular weight materials (DP_n higher than 24 000) are obtained at low AIBN concentrations. Then, a comparison of the three initiators must be done on the basis of similar radical concentrations for all the experiments (initial radical concentration, $[R]_0$, in the postpolymerization reactions).

Figure 9 shows three MWD of samples obtained after postpolymerizations initiated by both DMPA and MMMP with similar $[R]_0$ values and a thermal polymerization which exhibited a comparable $[R]_{th}$. Under these conditions, the molecular weight

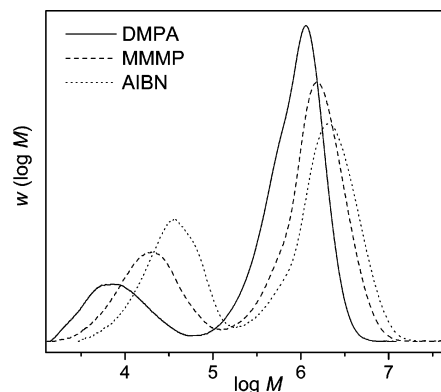


Figure 9. Molecular weight distributions of the polymers obtained after a 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)-initiated postpolymerization experiment (entry 13 in Table 1), a 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)-initiated postpolymerization experiment (entry 37 in Table 2), and an azobis(isobutyronitrile) (AIBN)-initiated thermal polymerization (entry 42 in Table 3).

of the polymer obtained by thermal polymerization is clearly higher than those yielded by the postpolymerization experiments. This assessment can be extended to the rest of the experiments. Given that the reaction conditions are identical, the differences found in the molecular weights of the yielded polymers must mainly be ascribed to the occurrence of transfer reactions to the initiator. The transfer reactions to the monomer are supposed to be of the same extent for all the experiments independently on the initiator type. The same occurs with transfer reaction to the polymer, although this will not be considered in the rest. This assumption is based on the fact that transfer reactions to the polymer are not expected at such low monomer conversions. Besides, the good agreement found between the fraction of polymer synthesized during the postpolymerization obtained by the SEC analysis and the experimental conversion measured by FTIR suggests that only high molecular weight chains are generated during the dark time. Therefore, although the transfer reactions to the polymer cannot be strictly ruled out, they can be considered as negligible for the analysis.

On the other hand, to carry out the analysis of the transfer reactions, the term $DP_{n,initial}$ has been defined. As discussed in our previous work,²³ this term refers to the number-average degree of polymerization for the radicals which survive after stopping the continuous generation of primary radicals from the initiator. Although shortcomings are involved to the assignation of $DP_{n,initial}$, it can be assumed that this value is close to the intersection point between the two MWD which give rise to the bimodal patterns. The corresponding values extracted from the SEC traces are included in Tables 1 and 2.

Transfer Reactions. The kinetic analysis of the reaction and the quantitative values of the polymer molecular weights can provide valuable information on the initial and instantaneous radical concentration during the postpolymerization. In our previous paper,²³ a kinetic analysis of the postpolymerization reactions and the influence of living and dead chains (generated by transfer or bimolecular termination reactions) on the $DP_{n,dark}$ were profusely described.

In bulk polymerization at low conversions, the transfer reactions to the monomer are supposed to have more contribution than the transfer reactions to the polymer or the initiator. However, as stated above, the experimental evidence found for the bulk polymerization of MMA initiated by either DMPA or MMMP seems to indicate that the transfer reactions to the initiator play also a decisive role.

Assuming the contribution of transfer reactions to the polymer as negligible, the rate of formation of dead polymer chains generated by transfer reactions, $[R]_{\text{dead}}$, is given by

$$\frac{d[R]_{\text{dead}}}{dt} = k_{\text{trM}}[R][M] + k_{\text{trI}}[R][I] \quad (8)$$

where k_{trM} and k_{trI} are the transfer rate constants to the monomer and the initiator, respectively. The integration of eq 8 renders the $[R]_{\text{dead}}$ value

$$[R]_{\text{dead}} = C_M([M]_0 - [M]) + [I]_0 \left(1 - \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right)^{-C_I} \right) \quad (9)$$

defining the transfer constants to the monomer and to the initiator, C_M and C_I , respectively, as the ratio of the transfer rate constants, k_{trM} and k_{trI} , to the propagation rate, k_p .

The number-average molecular weight is then given by eq 10

$$DP_{\text{n, dark}} = \frac{[M]_0 - [M]}{\left(\frac{2 - \alpha}{2} \right) [R]_0 + \frac{\alpha}{2} [R] + [R]_{\text{dead}}} + DP_{\text{n, initial}} \quad (10)$$

where α is the fraction of termination by coupling reactions. Knowing that $[R]_0$ and, thus, $[R]$ are both extremely low, the $DP_{\text{n, dark}}$ is almost exclusively controlled by $[R]_{\text{dead}}$:

$$DP_{\text{n, dark}} \approx \frac{[M]_0 - [M]}{[R]_{\text{dead}}} + DP_{\text{n, initial}} \quad (11)$$

The combination of eqs 9 and 11 reads

$$\frac{[M]_0 - [M]}{DP_{\text{n, dark}} - DP_{\text{n, initial}}} = C_M([M]_0 - [M]) + [I]_0 \left(1 - \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right)^{-C_I} \right) \quad (12)$$

The method outlined by Clay et al.³¹ to determine the transfer constant to the monomer based on the instantaneous chain length distribution (CLD) analysis can be applied if (i) the transfer to the monomer is favored over other termination mechanisms and (ii) high molecular weights are obtained. In the case of the postpolymerization experiments, both criteria are fulfilled, but a nonnegligible transfer to the initiator has been detected. Under these circumstances, the instantaneous number fraction distribution of the polymer chains, $N_i = w(\log i)/i^2$, must be defined as³²

$$N_i = \exp(-iC) \quad (13)$$

where C will be given by

$$C = C_M + \frac{[I]_0 \left(1 - \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right)^{-C_I} \right)}{[M]_0 - [M]} \quad (14)$$

Therefore, the C values for every postpolymerization experiment can be directly extracted from the slopes of the straight lines obtained by the semilogarithmic plots of the chain length number fraction as a function of chain length. As an example, Figure 10 shows such a semilogarithmic plot for the SEC traces depicted in Figure 9. The C values are determined from the slopes of the straight lines within the high molecular weight range, as marked in the inset of Figure 10 for the SEC trace

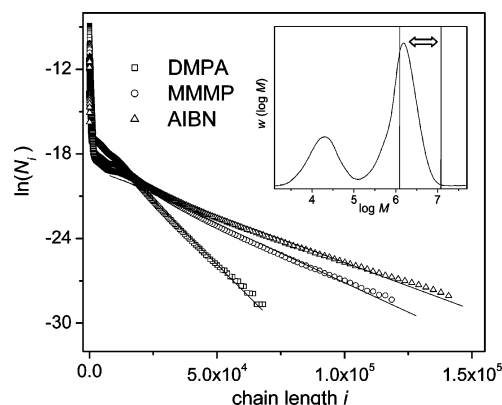


Figure 10. Semilogarithmic plot of the chain length number fraction as a function of chain length for the polymers obtained after a 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (DMPA)-initiated postpolymerization experiment, a 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropionone (MMMP)-initiated postpolymerization experiment, and an azobis(isobutyronitrile) (AIBN)-initiated thermal polymerization (entry 13 in Table 1, entry 37 in Table 2, and entry 42 in Table 3). Plotted in the inset is the SEC trace corresponding to the polymer yielded during the MMMP-initiated experiment showing the range of molecular weight for which C (slopes of the linear fits included in the figure) is determined.

corresponding to the MMMP-initiated experiment. The C values obtained so are listed in the last columns of Tables 1 and 2.

An identical procedure can be applied for the polymers synthesized by thermal polymerizations. In the case of the AIBN-initiated reactions, the number-average molecular weight under steady-state conditions, $DP_{\text{n, th}}$, is defined by eq 15, which takes into account the bimolecular termination reactions and the transfer reactions to the monomer and to the initiator:

$$DP_{\text{n, th}} = \frac{\{[M]_0 - [M]\} \left\{ C_M([M]_0 - [M]) + f(2 - \alpha)([I]_0 - [I]) + \frac{2}{3} C_I k_p \left(\frac{2f}{k_t k_d} \right)^{1/2} ([I]_0^{3/2} - [I]^{3/2}) \right\}}{[M]_0 - [M]} \quad (15)$$

Then, the above-described term C will be now given by eq 16.

$$C = C_M + f(2 - \alpha) \frac{[I]_0 - [I]}{[M]_0 - [M]} + \frac{2}{3} C_I k_p \left(\frac{2f}{k_t k_d} \right)^{1/2} \frac{[I]_0^{3/2} - [I]^{3/2}}{[M]_0 - [M]} \quad (16)$$

The semilogarithmic plots can also be drawn with the SEC traces of the polymers obtained by the thermal polymerizations, and the C values can be estimated from the slopes of the straight lines within the high molecular weight range. An example of this (corresponding to the SEC trace depicted in Figure 9) is included in Figure 10. The so-obtained C values are collected in the last column of Table 3.

The C values for the postpolymerization experiments (Tables 1 and 2) as well as those for the thermal polymerizations (Table 3) are dependent on the molecular weight of the polymer. Actually, as can be deduced from eqs 11–16, the transfer constant to the monomer can be determined by plotting the C values as a function of the inverse of either $(DP_{\text{n, dark}} - DP_{\text{n, initial}})$ for the postpolymerizations or $DP_{\text{n, th}}$ for the thermal polymerizations. Figure 11 shows such plots for the C values obtained from the MMMP-initiated postpolymerization experiments and from the thermal polymerizations. As can be seen in this figure,

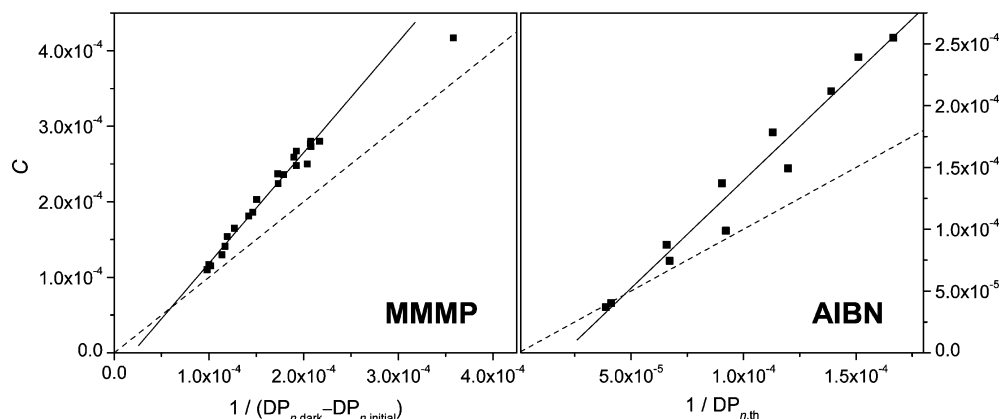


Figure 11. Plots of the C values as a function of the inverse of either the difference between the number-average degree of polymerization for the polymers obtained during the 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)-initiated postpolymerization experiments, $DP_{n, \text{dark}}$, and the number-average degree of polymerization for the persistent radicals at the beginning of these postpolymerization reactions, $DP_{n, \text{initial}}$ (left), or the number-average degree of polymerization for the polymers obtained during the azobis(isobutyronitrile) (AIBN)-initiated thermal polymerizations, $DP_{n, \text{th}}$ (right). Solid lines are the linear fits of the data. Dashed lines represent the lines of slope unity.

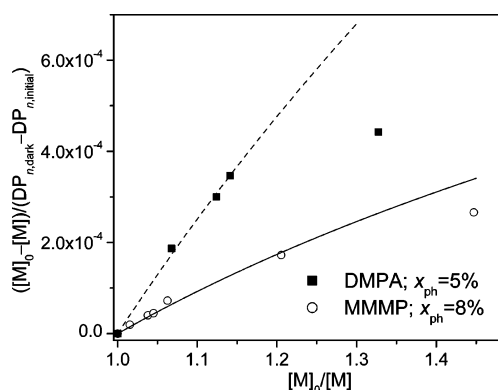


Figure 12. Plots of the conversion dependent differences in monomer concentration divided by the differences between the number-average degree of polymerization for the polymers obtained during the postpolymerizations, $DP_{n, \text{dark}}$, and the number-average degree of polymerization for the persistent radicals at the beginning of these postpolymerization reactions, $DP_{n, \text{initial}}$. The initial conversion during the photopolymerization time, x_{ph} , for the 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)-initiated polymerizations (entries 6–9 in Table 1) is 5% and for the 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)-initiated polymerization experiments $x_{ph} = 8\%$ (entries 21–26 in Table 2). The lines are the best fits of the data according to eq 12.

the C values are fairly well fitted as straight lines (solid lines in the figure), the intersections of which with the lines of slope unity (dashed lines in the figure) will render the C_M values. Thus, the C_M values deduced from Figure 11 are 6.0×10^{-5} for the MMMP-initiated postpolymerizations and 4.7×10^{-5} for the thermal polymerizations. These values for C_M at 25 °C are within the range of others found in the literature at different temperatures.^{30,33,34} It must be noticed that the C values obtained at low $DP_{n, \text{dark}}$ are not laying on the same straight line as the rest (see MMMP-initiated experiments in Figure 11). This could be due to the errors made on assigning the $DP_{n, \text{initial}}$. This effect is also detected in the homologous plot with the C values determined from the DMPA-initiated experiments. Nevertheless, a lack of the linear dependence of the C values on $1/(DP_{n, \text{dark}} - DP_{n, \text{initial}})$ at wide $DP_{n, \text{dark}}$ range cannot be ruled out.

On the other hand, knowing the C_M value, the transfer constant to the initiator can be estimated by using eq 12 for the calculus. Figure 12 shows the plots of the first term of eq 12 as a function of $[M]_0/[M]$ for DMPA-initiated and MMMP-initiated postpolymerizations in which x_{ph} were identical for each data

set (entries 6–9 in Table 1 and entries 21–26 in Table 2). The C_1 values for the photoinitiators can be determined by fitting the data points according to eq 12. The fitting results are shown as lines in Figure 12, indicating that the data points are adequately simulated by means of this equation. The data which correspond to the experiments at large conversions during the dark time are out of the fitting. This effect can be attributed to the likely existence of transfer reactions to the polymer (at such high polymer concentrations in the medium) which have not been considered for the analysis.

The fitting procedure renders C_1 values of 0.074 and 0.037 for DMPA and MMMP, respectively. As expected, DMPA shows a higher transfer rate compared to MMMP. Both photoinitiators are, in any case, far from being ideal if they are compared to AIBN in which null contribution of transfer reactions to primary radicals is reported ($C_1 = 0$).³⁰ Knowing the C_1 values for the three initiators used in this work, it is easy to understand why, under similar reaction conditions, the molecular weight of the resulting polymers follows the trend shown in Figure 9.

Termination Rate Coefficients. Once the transfer events have been assessed and studied, discussion of the $\langle k_t \rangle$ obtained values must be done. As shown in Tables 1 and 2 and stated above, the $\langle k_t \rangle$ values determined in this work are extremely low but in agreement with those found in our previous work for the postpolymerization reactions of BMA, DMA, and 3-[tris-(trimethylsilyloxy)silyl]propyl methacrylate (TRIS).²³

The “composite model” which describes the chain-length dependence of k_t in dilute solutions proposes $\beta \approx 0.16$ as the power-law exponent holding for long chains.¹⁷ According to this model, the predicted k_t^{ii} value for two radicals of $DP_n = 1000$ will be roughly $7 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (this value is obtained assuming $k_t^{1,1} = 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In a polymerization system under non-steady-state conditions in which radicals of $1 \leq i \leq 1000$ are coexisting, the possible k_t^{ij} values will always be higher than this k_t^{ii} . This situation would ideally describe the initial conditions of our postpolymerization experiments (i.e., the conditions the moment the light is switched off). Thus, assuming the most unfavorable case, a radical concentration $[R]_{ph} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ would be reduced by 2 orders of magnitude after under 2 s, and after 60 s the radical concentration would be roughly $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. These values would preclude the experimental detection of posteffects as those described for MMA, BMA, DMA, and TRIS. Then, power-law exponents within the range

of those proposed by the “composite model” cannot explain radical concentrations of 10^{-8} mol L $^{-1}$ which persist 60 s after stopping the primary radical production.

We can make a very rough approximation and consider that the obtained $\langle k_t \rangle$ values could be assigned to k_t^{ii} for radicals of chain length ranging between $DP_{n,initial}$ and $DP_{n,dark}$. Even knowing that this situation is highly hypothetical, the power-law exponent to describe the chain-length dependency of k_t would range between 1.70 and 1.20. It is remarkable that for dense polymer media of high viscosity some theories predicted power-law exponent values ranging from 1 to 2.^{5–7} Our results on the postpolymerization experiments suggest that, even at low conversions where no viscosity effects are expected, the persistent radicals are long enough to become entangled and show a very restricted mobility, which clearly precludes the bimolecular termination events. Therefore, the molecular weight of the resulting polymers is almost exclusively controlled by the transfer reactions.

Conclusions

The postpolymerization reaction of methyl methacrylate at 25 °C has proved to be a valuable experimental approach to obtain a deeper insight into the kinetics of free-radical polymerization systems. After a photoinitiated period which yields low monomer conversions, the primary radical production was cut off and the existence of persistent radicals propagating in the dark during long periods of time was checked. A quantitative analysis of the postpolymerization kinetics by a fitting procedure provided the average value of the termination rate coefficients, $\langle k_t \rangle$, and the radical concentrations during the posteffect. The reliability of these quantities was tested by carrying out thermal polymerizations under steady-state conditions but reproducing the polymerization rate of the experiments in the dark. The determined $\langle k_t \rangle$ values (usually lower than 10^4 L mol $^{-1}$ s $^{-1}$) suggest that the power-law exponents that assess the chain-length dependency of k_t should be higher than the unity for long radicals even in dilute solution (i.e., at low monomer conversions). The molecular weights of the polymers obtained during the postpolymerization are essentially controlled by transfer reactions. A method, based on the analysis of the instantaneous chain length distribution,³¹ to determine the transfer constants to the monomer and to the initiator is proposed. The value obtained for the transfer constant to the monomer is on average 5.5×10^{-5} , in good agreement with data from the literature. Regarding the transfer constant to the initiator, the C_I values for 2-phenylacetophenone (DMPA) and the 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP) were determined. DMPA was found to act as a more efficient transfer agent in comparison to MMMP. In spite of the transfer events, the polymers obtained during these polymerization experiments are of extremely high molecular weight (DP_n even higher than 11 000 for MMMP-initiated experiments), which makes this method suitable to synthesize high molecular weight materials by conventional free-radical polymerization.

Acknowledgment. We acknowledge financial support from the Ministerio de Educación y Ciencia (Programa “Ramón y

Cajal”, CICYT-MAT2005-05648-C02-01 and CTQ2005-07860/BQU).

References and Notes

- Asua, J. M.; Beuermann, S.; Buback, M.; Castignolles, P.; Charleux, B.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Leiza, J. R.; Nikitin, A. N.; Vairon, J.-P.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2151–2160 and the rest of the series cited therein.
- Buback, M.; Egorov, M.; Gilbert, R. G.; Kaminsky, V.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2570–2582.
- Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Egorov, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Yamada, B.; Zetterlund, P. B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 605–643.
- Benson, S. W.; North, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 935–940.
- Cardenas, J.; O'Driscoll, K. F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 883–897.
- Tulig, T. J.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1501–1511.
- de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3322–3326.
- Soh, S. K.; Sundberg, D. C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 1299–1313.
- Olaj, O. F.; Zifferer, G.; Gleixner, G. *Macromolecules* **1987**, *20*, 839–850.
- Mahabadi, H. K. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1319–1324.
- Bamford, C. H. *Eur. Polym. J.* **1989**, *25*, 683–689.
- Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1144–1150.
- Russell, G. T.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2459–2469.
- O'Shaughnessy, B.; Yu, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5067–5078.
- Buback, M.; Kowollik, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3211–3215.
- Vana, P.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 952–956.
- Smith, G. B.; Russell, G. T.; Heuts, J. P. A. *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 299–314.
- Buback, M.; Hippler, H.; Schweer, J.; Vögele, H.-P. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7*, 261–265.
- Buback, M.; Egorov, M.; Junkers, T.; Panchenko, E. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1004–1009.
- de Kock, J. B. L.; Klumpermann, B.; van Herk, A. M.; German, A. L. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6743–6753.
- Johnston-Hall, G.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2730–2736.
- Lovestead, T. M.; Theis, A.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4975–4982.
- García N.; Tiemblo, P.; Hermosilla, L.; Sieiro, C.; Guzmán, J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7601–7609.
- Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
- Benoit, H.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Decker, D.; Zilliox, J. G. *J. Chim. Phys.* **1966**, *63*, 1507–1514.
- Beuermann, S.; Paquet, D. A., Jr.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4206–4215.
- Hutchinson, R. A.; McMinn, J. H.; Paquet, D. A., Jr.; Beuermann, S.; Jackson, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1103–1113.
- Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Schweer, J.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1545–1560.
- Tulig, T. J.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1982**, *15*, 459–463.
- Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., Eds.; *Polymer Handbook*, 4th ed.; Wiley-Interscience: New York, 2003.
- Clay, P. A.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 552–569.
- Tobita, H.; Shiozaki, H. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 676–685.
- Kukulj, D.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 994–999.
- van Berkel, K. Y.; Russell, G. T.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3214–3224.

MA070908A

ARTICLES

Modeling of cw-EPR Spectra of Propagating Radicals in Methacrylic Polymerization at Different Temperatures

Laura Hermosilla,[†] Carlos Sieiro,^{*,†} Paloma Calle,[†] Mirco Zerbetto,[‡] and Antonino Polimeno^{*,‡}

Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain, and Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova, via Marzolo 1, I-35131, Padova, Italy

Received: May 27, 2008; Revised Manuscript Received: July 1, 2008

The temperature dependence of the cw-EPR spectra corresponding to the propagating radical responsible for the polymerization of methacrylic monomers has been simulated by an integrated computational approach that determines the structural and magnetic parameters (via quantum mechanical calculations) and diffusive properties (via hydrodynamic based methods), which represent the overall input of the stochastic Liouville equation that yields the spectrum. The system has been modeled as a rotator with only one relaxation process, the rotation around the C_α–C_β bond. The simulations clearly indicate that the change of the spectral shape with the temperature is essentially related to the internal flexibility of the radical end.

1. Introduction

Electron paramagnetic resonance (EPR) is one of the most powerful tools for studying structural properties and dynamic processes of radicals in solution. Because of their favorable time scale, EPR experiments can be highly sensitive to the details of the rotational and internal dynamics. In the so-called slow motional regime, the spectral line shapes take on complex forms, which are found to be sensitive to the microscopic details of the motional process. This is in contrast with the fast motional regime, where simple Lorentzian line shapes are observed, and only estimates of simple molecular parameters (e.g., averaged diffusion tensor values) are obtained independently of the microscopic details of the molecular dynamics. The interpretation of slow motional spectra requires an analysis based upon sophisticated theory, and it is usually carried out via explicit modeling of the radical dynamics.

In order to extract useful dynamic information from EPR experiments, a slow motional theory based on the stochastic Liouville equation (SLE) has been developed over the years by several authors,^{1–3} which reveals that the line shape changes are particularly sensitive to microscopic details of the dynamics. It has been shown recently that the SLE approach can be linked profitably with advanced density functional theory (DFT) evaluation of geometry and magnetic parameters of the radical in its environment.⁴ Dissipative parameters, such as rotational diffusion tensors, can in turn be determined at a coarse-grained level by using standard hydrodynamic arguments. The combination of the evaluation of structural properties, based on quantum mechanical advanced methods, with hydrodynamic modeling for dissipative properties and, in the case of multilabeled systems, determination of dipolar interaction

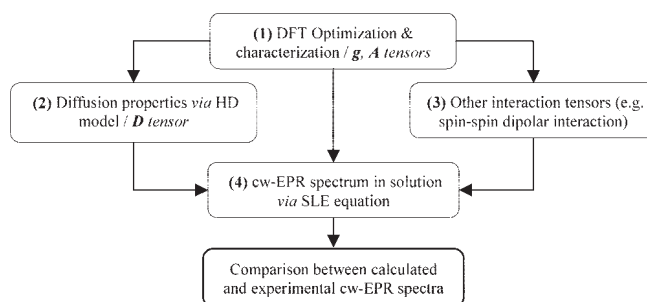


Figure 1. Chart of the ICA for the simulation of cw-EPR spectra in solution. Steps (2) and (3) are based on the optimized geometry and electronic structure obtained in step (1).

based on the molecular structures beyond the point approximation are the fundamental ingredients needed by the SLE to provide a fully integrated computational approach (ICA) that gives the spectral profile (Figure 1). The ICA has been applied recently with success to a number of models, which have demonstrated that it is a protocol capable of treating molecules, also with internal degrees of freedom, in both isotropic and anisotropic environments.^{5–7}

In the past decades, the EPR spectroscopy has been a very useful tool to study radical polymerization,⁸ allowing a deeper insight in the structure and properties of propagating species, particularly in methacrylic propagating radicals.^{8–11} The effect of the reaction temperature in these systems not only on the magnitude of the kinetic parameters^{12–14} but also in the line shape of the spectra obtained at the first steps of the polymerization has been pointed out.

The 13-line spectrum, usually observed in the radical polymerization of methacrylic monomers, is assigned to the propagating radical, resulting from the coupling of the unpaired electron with two methylene and three methyl protons, all in β position to the radical center (Figure 2). The relative peak-to-

* Corresponding authors. E-mail: antonino.polimeno@unipd.it (A.P.) and carlos.sieiro@uam.es (C.S.).

[†] Universidad Autónoma de Madrid.

[‡] Università degli Studi di Padova.

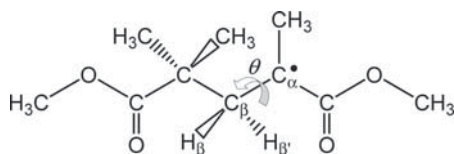


Figure 2. Diagram of the methacrylic propagating radical model.

peak distances in the lines of the spectra deviate from those resulting for a system in fast motional regime. The deviation is more pronounced as the temperature is lowered. This behavior is not surprising if we take into account that the spectra are a consequence of the internal rotation through the $C_\alpha-C_\beta$ bond,¹⁵ movement that is expected to be temperature dependent.

The aim of this work is to relate the temperature dependence of the spectral line shape with the internal dynamics at the radical center by application of the ICA to the simulation of the experimental spectra.

In Section 2, the experimental procedure followed to register the spectra is given; Section 3 is dedicated to the description of theoretical modeling and computational approach. Finally, Section 4 presents the results of our work.

2. Experimental Section

EPR spectra were recorded by using an X-band Bruker ESP 300 spectrometer. Temperature control was achieved by a Bruker BVT2000 nitrogen-flow system.

The 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate (TRIS) monomer (Aldrich, 98%) was distilled under high vacuum before use. The photoinitiator, 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (DMPA, Aldrich, 99%) was used as received. Solution of the monomer in toluene (50% in volume) with a DMPA concentration of 0.1 M was placed in a 3 mm internal diameter quartz tube and subjected to several freeze–pump–out–thaw cycles to remove dissolved oxygen. The photopolymerization reactions were carried out in the cavity of the EPR spectrometer at temperatures between 273 and 393 K by using a 175 W xenon lamp at wavelengths in the range 250–400 nm.

To register the spectra, the conditions were as follows: microwave frequency, 9.5 GHz; modulation frequency, 100 kHz; modulation amplitude, 5 G; conversion time, 40 ms; time constant, 655 ms; power, 6.32 mW; receiver gain 3×10^5 ; scan number, varying from 1 to 5 depending on the radical intensity.

3. Modeling and Interpretation

Simulation of the cw-EPR spectra is based on the implementation and solution of the SLE, the main ingredients of which are the spin Hamiltonian of the system and the stochastic operator describing the time evolution of the relaxing processes. In ref 15, it was shown qualitatively that the shape of the spectra is influenced by the internal torsional angle θ , defined in Figure 2, describing rotation through the $C_\alpha-C_\beta$ bond. This fact is due mainly to the high dependency of the hyperfine coupling tensors of the β and β' protons on this torsional angle.¹⁶ The system has been modeled as a flexible rotator with an internal degree of freedom, the torsional angle around the $C_\alpha-C_\beta$ bond. Furthermore, all magnetic tensors have been found to be nearly isotropic (cf. next section). This implies that the overall tumbling of the molecule is not coupled to the magnetic properties; therefore, the internal angle θ is the only stochastic variable to be considered.

By following the standard approach,^{1–3} the SLE for a set of spin, σ , and stochastic, θ , coordinates, collectively denoted by $Q = (\sigma, \theta)$, has the form of a time-evolution equation for the

overall density matrix of the system, $\rho(Q, t)$, controlled by the spin Hamiltonian \hat{H} and the stochastic operator $\hat{\Gamma}$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(Q, t) = -i[\hat{H}(Q), \rho(Q, t)] - \hat{\Gamma}(\theta) \rho(Q, t) = -[i\hat{H}^\times(Q) +$$

$$\hat{\Gamma}(\theta)] \rho(Q, t) = -\hat{L}(Q) \rho(Q, t) \quad (1)$$

where the Liouvillian $\hat{L} = i\hat{H}^\times + \hat{\Gamma}$ is given by the sum of $\hat{\Gamma}$ and the commutator $\hat{H}^\times = [\hat{H}, \rho]$, \hat{H}^\times being the quantum Liouville operator, that is, the superoperator defined with respect to \hat{H} , the magnetic Hamiltonian of the system, which in this case is given by

$$\hat{H}(\theta) = \frac{\beta_e}{\hbar} g \mathbf{B}_0 \hat{\mathbf{S}} + \gamma_e \sum_{n=1}^5 a_n(\theta) \hat{\mathbf{I}}_n \hat{\mathbf{S}} \quad (2)$$

The first term is the Zeeman interaction of the electron spin with the magnetic field \mathbf{B}_0 , and the second term describes the hyperfine interaction of the unpaired electron with the five hydrogen nuclei in β position. We have assumed that the g -factor is independent of the stochastic variable. Furthermore, for what concerns the hyperfine constants, we have considered that only those of the β and β' protons depend on θ , whereas for the methyl group, we have used an average value, assuming that its rotation is very fast compared with other relaxation processes in the system.

The spin super-Hamiltonian \hat{H}^\times is usually expressed as the contraction of rank zero of spherical irreducible tensors and tensorial operators of rank zero and two.^{1,2} Because of the isotropy of the magnetic tensors, the super-Hamiltonian takes the very simple form

$$\hat{H}^\times = \omega_0 F_g^{(0,0)} \hat{A}_g^{(0,0)\times} + \sum_{n=1}^5 \omega_{A,n}(\theta) F_{A,n}^{(0,0)} \hat{A}_{A,n}^{(0,0)\times} \quad (3)$$

with

$$\omega_0 = g\beta_e B_0 / \hbar, \quad F_g^{(0,0)} = F_{A,n}^{(0,0)} = -\sqrt{3},$$

$$\hat{A}_g^{(0,0)\times} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \hat{S}_z, \quad \omega_{A,n}(\theta) = \gamma_e a_n(\theta)$$

and

$$\hat{A}_{A,n}^{(0,0)\times} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \left[\hat{S}_z \hat{I}_{z,n} + \frac{1}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_{-,n} + \hat{S}_- \hat{I}_{+,n}) \right]$$

To describe the time evolution of the internal torsional angle, we have assumed that it is subjected to two kinds of motion: (i) a diffusive motion, which is the rotation about the $C_\alpha-C_\beta$ bond and (ii) a random walk motion, which can be thought to be originated by the propagation reaction; that is, when a monomer molecule reacts with a propagating radical, the new formed radical may have a different value of the internal angle, generating the random jump.

The time evolution of the probability density $P(\theta, t)$ is

$$\frac{\partial P(\theta, t)}{\partial t} = \hat{\Gamma} P(\theta, t) = \hat{\Gamma}_D P(\theta, t) + \hat{\Gamma}_{RW} P(\theta, t) \quad (4)$$

where the subscripts D and RW stand for diffusive and random walk, respectively.

The diffusive operator is

$$\hat{\Gamma}_D = -P_{eq}^{-1/2}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} D_{II}(\theta) P_{eq}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} P_{eq}^{-1/2}(\theta) \quad (5)$$

where $D_{II}(\theta)$ is the diffusion coefficient and $P_{eq}(\theta)$ is the Boltzmann distribution in the θ space, defined as $P_{eq}(\theta) =$

$\exp[-V(\theta)/kT]/\langle\exp[-V(\theta)/kT]\rangle$, with $V(\theta)$ being the internal potential.

The random walk operator, in its integrated form, is given by

$$\hat{\Gamma}_{\text{RW}}P(\theta, t) = \int_0^{2\pi} d\theta' [P(\theta, t) W(\theta \rightarrow \theta') - P(\theta', t) W(\theta' \rightarrow \theta)] \quad (6)$$

and its properties depend on the transformation kernel. We have taken the simplest choice,

$$W(\theta \rightarrow \theta') = \omega_{\text{RW}} P_{\text{eq}}(\theta') \quad (7)$$

that is, the probability of jumping from θ to θ' depends only on the arriving value of the angle and on the jumping frequency ω_{RW} .

The substitution of the kernel (eq 7) in the expression of the operator (eq 6) reads

$$\hat{\Gamma}_{\text{RW}}P(\theta, t) = \omega_{\text{RW}}[P(\theta, t) - P_{\text{eq}}(\theta)] \quad (8)$$

It is useful to transform the time evolution operator in such a way that it becomes Hermitian; this is achieved by the symmetrization operation $\tilde{\Gamma} = P_{\text{eq}}^{-1/2}(\theta)\hat{\Gamma}P_{\text{eq}}^{1/2}(\theta)$, that gives

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}\tilde{P}(\theta, t) = & -P_{\text{eq}}^{-1/2}(\theta)D\frac{\partial}{\partial\theta}P_{\text{eq}}(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}P_{\text{eq}}^{-1/2}(\theta)\tilde{P}(\theta, t) + \\ & \omega_{\text{RW}}[\tilde{P}(\theta, t) - P_{\text{eq}}^{1/2}(\theta)\int_0^{2\pi} d\theta' P_{\text{eq}}^{1/2}(\theta')\tilde{P}(\theta', t)] \end{aligned} \quad (9)$$

with $\tilde{P}(\theta, t) = P(\theta, t)/P_{\text{eq}}^{1/2}(\theta)$.

The cw-EPR signal is calculated as the spectral density¹

$$J(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \text{Re}\langle\langle v|[i(\omega - \omega_0) + \hat{L}]^{-1}|v\rangle\rangle \quad (10)$$

where ω is the sweep frequency and $|v\rangle\rangle$, called starting vector, is an operator representing the physical observable, that is, the magnetization along the x-axis; in the current case, we have

$$|v\rangle\rangle = 2^{-5/2}|\hat{S}_x \otimes \mathbf{1}_{I_1} \otimes \mathbf{1}_{I_2} \otimes \mathbf{1}_{I_3} \otimes \mathbf{1}_{I_4} \otimes \mathbf{1}_{I_5} \otimes P_{\text{eq}}^{1/2}(\theta)\rangle\rangle \quad (11)$$

By spanning the Liouvillean and the starting vector over a proper set of basis functions, eq 1 is transformed into a set of coupled partial differential equations, which can be solved with standard algebraic methods. The set of basis functions is given by the direct product $|\Sigma\rangle\rangle = |\sigma\rangle\rangle \otimes |n\rangle$, where

$$|\sigma\rangle\rangle = |p^S q^S, p_1^I q_1^I, p_2^I q_2^I, p_3^I q_3^I, p_4^I q_4^I, p_5^I q_5^I\rangle\rangle \quad (12)$$

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-in\theta} \quad (13)$$

The spin part, $|\sigma\rangle\rangle$, is obtained from the direct product of the transitions spaces¹ of the electron and the five hydrogen atoms.

To solve the system of coupled differential equations, we have employed an iterative algorithm, the Lanczos tridiagonalization,^{17,18} which is a procedure that generates a tridiagonal matrix representation of the system Liouvillean in a number of iterations smaller than the dimensions of the basis. The diagonal and subdiagonal terms of the symmetric matrix obtained with the Lanczos procedure can be used to directly build the cw-EPR line shape without the necessity to find out explicitly the eigenvalues of the Liouvillean.^{17,18} The matrix representation of the Liouvillean is constituted by elements of the type $\langle\langle \Sigma|\hat{L}|\Sigma'\rangle\rangle$, which are listed in a detailed way in the Appendix together with the evaluation of the projections of the basis on the starting vector.

Different aspects related to the structural, dynamical, and magnetic properties of the system under investigation are

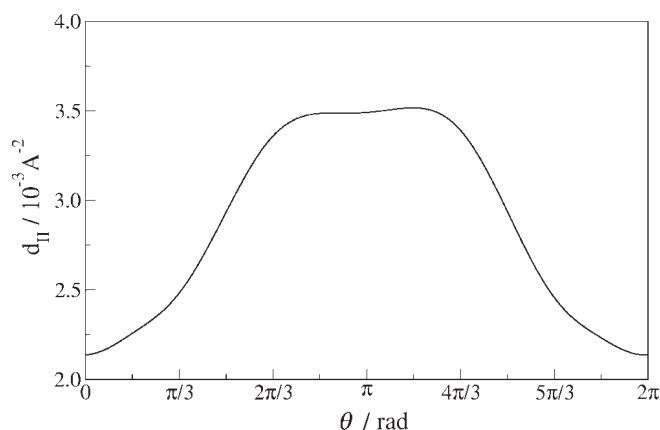


Figure 3. Dependence of the reduced internal diffusion coefficient on the internal torsional angle.

considered by the SLE. This implies that a substantial number of parameters enter in the model; in our case, there are seven parameters: five hyperfine coupling constants, the internal diffusion coefficient, and the jumping frequency. In the ICA approach developed by Polimeno and Barone,⁴ the basic molecular information and solvent macroscopic parameters are given as input to calculate the needed properties. Then, the application of SLE formalism merges the structural and dynamic parts to give directly the spectrum with the minimal resort of fitting procedures. The methods integrated by the ICA let us predict all parameters but the jumping frequency, which is the only free parameter to be fitted.

The full ICA procedure is implemented in a new program, developed in the theoretical chemistry group of Padova, called E-SpiReS. A graphical user interface lets users model the spin Hamiltonian, choose the dynamical model, and set the main parameters in a simple way. Further steps allow the user to calculate quantum mechanical, via Gaussian package,¹⁹ and hydrodynamical parameters, and finally, the results are used automatically as input parameters in the algorithm that solves the SLE.

3.1. Quantum Mechanical Calculations. According to the results reported in a previous work,¹⁵ a simple system consisting of two monomeric units of methyl methacrylate can be considered as an adequate propagating radical model to reproduce the magnetic properties of the radical center (Figure 2). As explained above, the shape of the spectra depends on the internal torsional angle θ , because the hyperfine coupling tensors of the two β and β' protons vary on this angle.¹⁶ In order to assess quantitatively this dependency, we have carried out calculations of the tensors on the structures resulting when varying θ from 0 to 360°. DFT methodology has been employed, specifically the B3LYP functional, which is an hybrid method including the Becke three-parameter exchange functional with the nonlocal correlation functional of Lee, Yang, and Parr. Because of the large size of the analyzed system, the computations were performed by using two basis sets of contracted Gaussian functions, namely, 6-31G* and TZVP.¹⁹ The first one, 6-31G*, is a relatively small basis set including a quality double- ζ plus polarization and a contraction scheme for the second-row elements of (10s4p1d)/[3s2p1d], whereas TZVP is a DFT-optimized valence triple- ζ basis set. The smaller one, 6-31G*, was used to optimize the geometry of the most stable conformation of the radical model, and the TZVP was employed later to obtain the hyperfine tensors as a function of θ . It has been demonstrated that this computational protocol, B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G*, is very adequate to carry out calcula-

tions of coupling constants of medium size radicals because it provides accurate values of this property.^{20,21} From these computations, the internal torsional potential is obtained too, which is needed to evaluate the Boltzmann distribution in the θ space. Finally, we have evaluated the g -tensor of the unpaired electron, which is weakly dependent on θ .

These quantum mechanical calculations revealed a low anisotropy in both Zeeman and hyperfine tensors; therefore, as a rough approximation, we considered them as isotropic. As a consequence, the coupling with overall rotation can be assumed as negligible. The decoupling of spin and global rotational coordinates lead to simplified numerical procedure for solving the resulting SLE, which contains only the internal angle θ as relevant relaxation process but includes coupling explicitly with all the five hydrogen nuclei that give the main contribution to the shape of the spectrum via hyperfine interaction.

3.2. Evaluation of Diffusion Properties. The evaluation of the diffusion properties of the propagating radical model was based on a hydrodynamic approach,^{22,23} in which the molecule is seen as an ensemble of N fragments, each constituted by spheres (extended atoms) representing atoms or groups of atoms and immersed in an homogeneous isotropic fluid of known viscosity. The diffusion tensor \mathbf{D} (which can be conveniently partitioned in translational, rotational, internal, and mixed blocks) can be obtained as the inverse of the friction tensor of the molecule, $\mathbf{\Xi}$ ²²

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{\text{TT}} & \mathbf{D}_{\text{TR}} & \mathbf{D}_{\text{TI}} \\ \mathbf{D}_{\text{TR}}^{\text{tr}} & \mathbf{D}_{\text{RR}} & \mathbf{D}_{\text{RI}} \\ \mathbf{D}_{\text{TI}}^{\text{tr}} & \mathbf{D}_{\text{RI}}^{\text{tr}} & \mathbf{D}_{\text{II}} \end{pmatrix} = k_{\text{B}} T \mathbf{\Xi}^{-1} \quad (14)$$

It is possible to calculate the friction tensor for the constrained atoms (the molecule) by assuming a form for the friction tensor of non-constrained extended atoms, ξ . Details of the procedure are discussed elsewhere.^{4,22,23}

In the evaluation of the friction, the viscosity of the fluid has to be known to evaluate the translational friction of the spheres, which is given by the Stokes relation $\xi(T) = CR_0\pi\eta(T)$; here, $\eta(T)$ is the viscosity at the given temperature T , R_0 is the effective radius of the spheres, and C is a constant that depends on hydrodynamic boundary conditions.

Because we are assuming isotropic magnetic tensors, only one dynamical process has to be taken under consideration, that is, the rotation about the $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ bond described by the stochastic variable θ ; therefore, from the full diffusion tensor of the molecule, represented by a 7×7 matrix, only the pure internal part, D_{II} , is needed. It is a scalar, and in general, it depends on the geometry; therefore, in principle, it has to be considered as a function of the internal angle θ . Figure 3 represents the dependence of the reduced internal diffusion coefficient on θ . The reduced coefficient is given as $d_{\text{II}} = D_{\text{II}}(\pi CR_0\eta/kT)$, which depends only on molecular geometry and not on fluid properties and temperature. As can be seen, there is a little dependence on the internal angle; therefore, we approximated the diffusion coefficient to a constant equal to the value calculated in the minimum energy configuration.

4. Results and Discussion

4.1. Torsional Potential. From the DFT calculations, we extracted the internal torsional potential, $V(\theta)$. The computed dependence at 333 K, in kT units, that is, $U(\theta) = V(\theta)/kT$, is represented in Figure 4. The function is almost symmetric, with two potential wells corresponding to the most stable conformations, located at 96 and 264°. There are two very large barriers

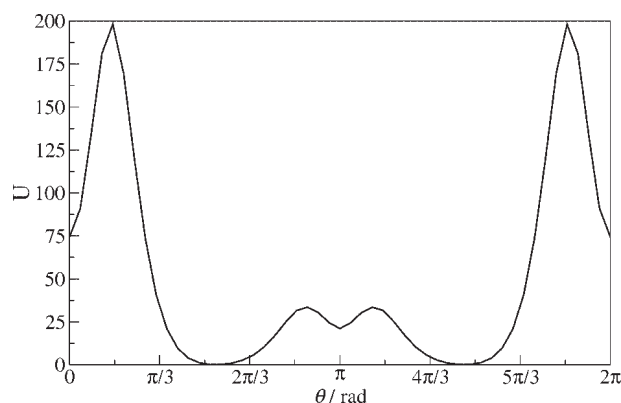


Figure 4. Potential energy curve of the propagating radical model as a function of the internal torsional angle θ at 333 K ($U = V/kT$), computed at B3LYP/TZVP level.

($U \approx 200$) at about 30 and 330° and two other lower, but still large, barriers ($U \approx 30$) at about 160 and 200°. This kind of potential implies that the motion about the $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ bond is confined within the two minima.

The explicit dependence on the torsional angle θ of the potential has been obtained by expanding the potential over the set of basis functions (13). A truncated Fourier sum was employed to represent the potential trend $U = \sum \varepsilon_n e^{-in\theta}$, where $\varepsilon_n = \varepsilon_{-n}^*$ is assumed to ensure that the potential is a real quantity.

4.2. Hyperfine Coupling Constants and g -Tensor. Figure 5 shows the computed isotropic hyperfine coupling constants (hfccs) corresponding to H_β and $\text{H}_{\beta'}$ as a function of the internal torsional angle. According to these calculations, the hyperfine constants of the β and β' protons corresponding to the most stable conformations ($\theta = 96$ and 264°) are 14.0 and 8.8 G, respectively, and the calculated average value corresponding to the protons of the methyl group is 22.5 G. These computed hfccs are in very good agreement with the data obtained from the experimental spectra,¹⁴ which are 14.1, 8.6, and 22.5 G, respectively. Besides, the predicted constants for H_β and $\text{H}_{\beta'}$ follow the expected dependence with θ , that is, the well-known empirical relation proposed by Heller and McConnell, in which the hfccs of β protons belonging to carbon-center π radicals, such as methacrylic ones, vary with the squared cosine of θ .¹⁶ The agreement between the predicted hfccs by DFT methodology and by Heller and McConnell relation is excellent. These results support the validity of the proposed computational protocol for the calculation and prediction of this magnetic property.

To obtain the explicit dependence of both the coupling constants on θ , we proceeded again by expanding over complex exponentials, $a(\theta) = \sum_{n=-4}^4 a_n e^{-in\theta}$.

Finally, the DFT calculations showed that the g -tensor has a weak anisotropy and that it is also independent of the value of the internal angle. Thus, we considered it as an isotropic term, the computed value of which is 2.0046.

4.3. Diffusion Coefficient. The values of the diffusion coefficient, D_{II} , at temperatures in the range 273–393 K, have been obtained according to the above-described hydrodynamic approach, by employing an effective radius of 2.0 Å, stick boundary conditions ($C = 6$), and the viscosity of the solution of monomer in toluene at each temperature, $\eta(T)$ (Table 1). We performed the calculations on radicals with different chain length, from the dimer till a 100-monomer units system. Figure 6 shows how the reduced internal diffusion coefficient changes as the number of monomeric units increases. As we expected, the value of this coefficient reaches a plateau, and we decided to use this limit value in the calculation of the spectra.

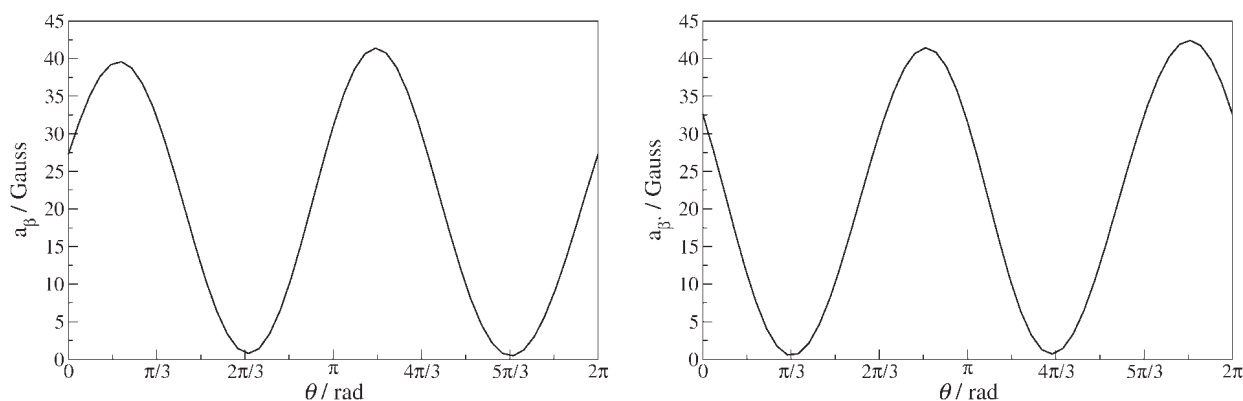


Figure 5. Isotropic hfccs of β (left) and β' (right) protons of the propagating radical model as a function of the internal torsion angle θ , computed at B3LYP/TZVP level.

TABLE 1: Viscosity of the Monomer in Toluene Solution (η), Diffusion Coefficient (D_{II}), and Jumping Frequency (ω) at Different Temperatures

T/K	$\eta/10^{-3}$ Pa s	$D_{II}/10^8$ Hz	$\omega/10^7$ Hz
273	1.667	1.5	1.84
303	1.047	2.6	1.06
333	0.715	4.1	0.61
363	0.520	6.2	0.44
393	0.397	8.8	0.31

The values of the diffusion coefficient obtained at the five considered temperatures are gathered in Table 1.

4.4. cw-EPR Spectra. The cw-EPR spectra were simulated according to the defined approach that integrates all the parameters previously computed. The only free parameter, determined via fitting, was the jumping frequency. In fact, we do not really know the origin of the random walk; therefore, it is not possible to calculate this frequency a priori. We think that the random walk is related to the propagation reaction, which is taking place during the registration of the spectra. It is plausible that the new radical generated by the addition of a monomer unit has a different value of the torsional angle than the original one. In this way, the chemical reaction disturbs the relaxation of θ , giving an effective higher relaxation time. The reaction can occur if one reactant encounters the other and the approach of the two molecules is governed by the translational diffusion. This hypothesis is supported by the temperature behavior that we found, reported in Table 1. As can be seen, the jumping frequency follows the same temperature dependence as that of the viscosity.

Figure 7 shows the theoretical spectra compared with the experimental ones registered at the beginning of the photopo-

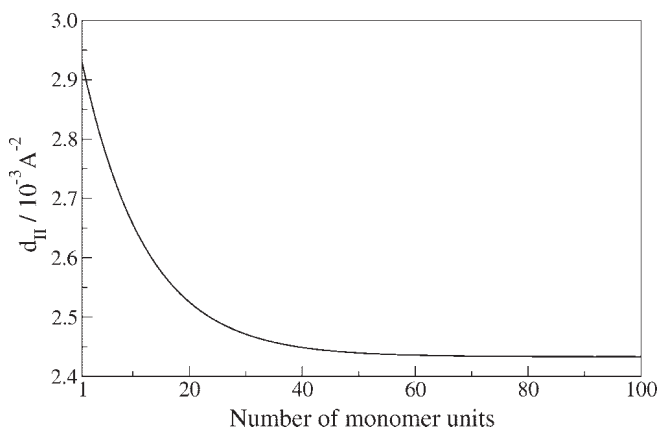


Figure 6. Dependence of the reduced internal diffusion coefficient on the number of monomeric units constituting the propagating radical.

lymerization of TRIS in the temperature range from 273 to 393 K. It is well-known that the shape of these spectra changes with monomer conversion because of the increase of the viscosity.¹⁵ In order to avoid this effect, the spectra were registered at the very beginning of the polymerization, when the conversion of monomer into polymer is very low and, thus, the viscosity of the medium has scarcely increased. Therefore, we can assume that the changes in the shape of these spectra are mainly due to the effect that the temperature prompts on the internal rotation.

The experimental 13-lines EPR spectra shown in Figure 7 can be interpreted as the result of the hyperfine coupling of the unpaired electron with the methylene protons (β and β') and the three protons of the methyl group, with the overlap of some lines. For comparison sake, spectra have been normalized. The relative peak-to-peak intensities of the lines deviate from the 1:1:1:4:3:3:6:3:3:4:1:1:1 ratio expected for a system in fast motional regime where the internal dynamics does not affect the spectral profile. In particular, the heights of the inner pairs (lines 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, and 12) are lower. As it can be easily seen in this figure, the variation in relative intensities becomes more pronounced when lowering the temperature.

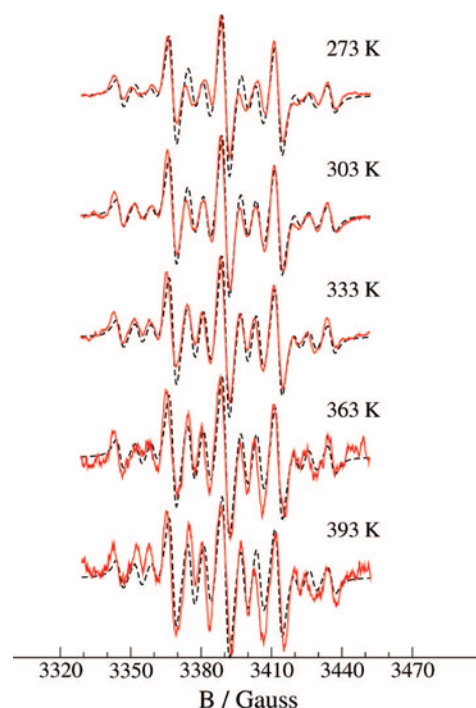


Figure 7. Experimental (solid lines) and simulated (dashed lines) spectra of polymerization of TRIS at different temperatures.

Comparison of simulated and experimental spectra shows that the agreement between experimental and simulated results is reasonably good, qualitatively and even quantitatively, in the entire temperature range.

5. Conclusions

Simulation of the cw-EPR spectra of the propagating radical present during the polymerization of methacrylic monomers at different temperatures have been carried out by using an ICA that provides the spectral profile solving the SLE.

The propagating radical has been modeled as a flexible rotator with an internal degree of freedom, the rotation around the $C_\alpha-C_\beta$ bond, the motion of which is not purely diffusive but also has a random walk component.

The jumping frequency follows the same temperature dependence as that of the viscosity, which suggests that the origin of the random walk is related to the propagation reaction.

Although the employed theoretical model is quite simple (isotropic magnetic tensors and only one relaxing process), it has the main ingredients to describe and interpret the properties of a complex system, as the one investigated in this work. Furthermore, the accuracy of the methodologies integrated in the ICA to predict magnetic and diffusive parameters that enter in the SLE has to be underlined. This is a very important point in the interpretation of cw-EPR spectra because the parameters have a clear physical molecular interpretation, which is not always ensured if all them are fitted.

The simulated spectra agree well with the experimental ones, qualitatively and even quantitatively, for the entire studied range of temperatures, which confirms the hypothesis that the internal torsion around the $C_\alpha-C_\beta$ bond is responsible of the variation in the relative intensities of the spectral lines with temperature.

Acknowledgment. This work has been supported by the Project CTQ2005-07860/BQU of the Dirección General de Política Científica of MEC (Spain), the Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca (MIUR), through Grant PRIN 2006, and the Consorzio Interuniversitario per la Scienza e la Tecnologia dei Materiali (INSTM) through Grants PRISMA 2005 and PROMO 2006 (Italy).

Appendix

The Liouvillean $\tilde{L} = i\hat{H}^\times + \tilde{\Gamma}$ is spanned over the basis $|\Sigma\rangle = |\sigma\rangle \otimes |n\rangle$, defined in eqs 12 and 13. Its matrix elements are written as

$$\langle\langle \Sigma | i\hat{H}^\times + \tilde{\Gamma} | \Sigma' \rangle\rangle = i\langle\langle \Sigma | \hat{H}^\times | \Sigma' \rangle\rangle + \delta_{\sigma,\sigma'} \langle n | \tilde{\Gamma} | n' \rangle \quad (A1)$$

A1 Spin Super-Hamiltonian

The matrix elements of the spin super-Hamiltonian are

$$\langle\langle \Sigma | \hat{H}^\times | \Sigma' \rangle\rangle = \delta_{n,n'} \omega_0 F_g^{(0,0)} \langle\langle \sigma | \hat{A}_g^{(0,0)\times} | \sigma' \rangle\rangle + \sum_{j=1}^5 \langle n | \omega_{A_j}(\theta) | n' \rangle F_{A_j}^{(0,0)} \langle\langle \sigma | \hat{A}_{A_j}^{(0,0)\times} | \sigma' \rangle\rangle \quad (A2)$$

where the explicit form of the reduced matrix elements $\langle\langle \sigma | \hat{A}_\mu^{(0,0)\times} | \sigma' \rangle\rangle$ ($\mu = g, A$) is given elsewhere³ and

$$\langle n | \omega_{A_j}(\theta) | n' \rangle = \gamma_e \sum_{\eta=-4}^4 \chi_{j,\eta} \langle n | \eta | n' \rangle = \gamma_e \chi_{j,n-n'} \quad (A3)$$

A2 Diffusive Operator

The diffusive operator can be written in the convenient form $\tilde{\Gamma}_D = -D_{II}(\partial^2/\partial\theta^2) + F(\theta)$. Given a potential in the general

form $U = -\sum_v \varepsilon_v |v\rangle$, the useful expressions for evaluating matrix elements are

$$\frac{\partial U}{\partial \theta} = i \sum_v \nu \varepsilon_v |v\rangle \quad (A4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)^2 = - \sum_{v,v'} \nu \nu' \varepsilon_v \varepsilon_{v'} |v + v'\rangle \quad (A5)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} = \sum_v \nu^2 \varepsilon_v |v\rangle \quad (A6)$$

The matrix elements of the first (potential independent) term are

$$-D_{II} \left\langle n \left| \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right| n' \right\rangle = \delta_{n,n'} D_{II} n^2 \quad (A7)$$

The function $F(\theta)$ is written explicitly as

$$F(\theta) = \frac{D_{II}}{4} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)^2 - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} \right] \quad (A8)$$

and by making use of eqs A5 and A6, the matrix elements are

$$\langle n | F(\theta) | n' \rangle = -\frac{D_{II}}{4} \sum_{v+v'=n-n'} f_{v,v'} \quad (A9)$$

where $f_{v,v'} = \nu \nu' \varepsilon_v \varepsilon_{v'} + 2\delta_{v',0} \nu^2 \varepsilon_v$

A3 Random Walk Operator

Evaluation of matrix elements of the random walk operator is straightforward, and one gets

$$\langle n | \tilde{\Gamma}_{RW} | n' \rangle = \omega [\delta_{n,n'} - \langle n P_{eq}^{1/2}(\theta) \rangle \langle n' P_{eq}^{1/2}(\theta) \rangle] \quad (A10)$$

where the integrals $\langle n P_{eq}^{1/2}(\theta) \rangle$ are evaluated numerically.

A4 Starting Vector

To perform the Lanczos tridiagonalization of the Liouvillean, the projections of the basis over the starting vector $|v\rangle = 2^{-5/2} |\hat{S}_x \otimes \mathbf{1}_{I_1} \otimes \mathbf{1}_{I_2} \otimes \mathbf{1}_{I_3} \otimes \mathbf{1}_{I_4} \otimes \mathbf{1}_{I_5} \otimes P_{eq}^{1/2}(\theta)\rangle$ are also needed. They are expressed as

$$\langle\langle \Sigma | v \rangle\rangle = 2^{-5/2} \langle\langle \sigma | \hat{S}_x \rangle\rangle \langle n P_{eq}^{1/2}(\theta) \rangle \quad (A11)$$

where

$$\langle\langle \sigma | \hat{S}_x \rangle\rangle = \delta_{p^1,1} \delta_{p^1,0} \delta_{p^2,0} \delta_{p^3,0} \delta_{p^4,0} \delta_{p^5,0} \quad (A12)$$

$$\langle n | P_{eq}^{1/2}(\theta) \rangle \propto \int_0^{2\pi} d\theta e^{-in\theta} e^{-U(\theta)/2} \quad (A13)$$

References and Notes

- (1) Schneider, D. J.; Freed, J. H. *Adv. Chem. Phys.* **1989**, 73, 387.
- (2) Polimeno, A.; Freed, J. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10995.
- (3) Meirovitch, E.; Igner, D.; Igner, E.; Moro, G.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3915.
- (4) Barone, V.; Polimeno, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4609.
- (5) Polimeno, A.; Zerbetto, M.; Franco, L.; Maggini, M.; Corvaja, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4737.
- (6) Barone, V.; Brustolon, M.; Cimino, P.; Polimeno, A.; Zerbetto, M.; Zoleo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15865.
- (7) (a) Zerbetto, M.; Carlotto, S.; Polimeno, A.; Corvaja, C.; Franco, L.; Toniolo, C.; Formaggio, F.; Barone, V.; Cimino, P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 2668. (b) Carlotto, S.; Cimino, P.; Zerbetto, M.; Franco, L.; Corvaja, C.; Crisma, M.; Formaggio, F.; Toniolo, C.; Polimeno, A.; Barone, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11248.
- (8) Kamachi, M. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 82, 207.
- (9) Kamachi, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 269.
- (10) Yamada, B.; Westmoreland, D. G.; Kobatake, S.; Konosu, O. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 565.
- (11) McCaffrey, V. P.; Harbron, E. J.; Forbes, M. D. E. *Macromolecules* **2005**, 38, 3342.

- (12) Kajiwaru, A.; Maeda, K.; Kubo, N.; Kamachi, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 526.
- (13) García, N.; Guzmán, J.; Riande, E.; García, F.; de la Peña, J. L.; Calle, P.; Jimeno, M. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3883.
- (14) García, N.; Guzmán, J.; Riande, E.; Calle, P.; Sieiro, C. *Polymer* **2001**, *42*, 6425.
- (15) Hermosilla, L.; Calle, P.; Sieiro, C.; García, N.; Tiemblo, P.; Guzmán, J. *Chem. Phys.* **2007**, 340–237.
- (16) Heller, C.; McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (17) Moro, G.; Freed, J. H. Large-Scale Eigenvalue Problems. In *Mathematical Studies Series*; Cullum, J., Willoughby, R. Eds.; Elsevier: New York, 1986; Vol. 127.
- (18) Moro, G.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3757.
- (19) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (20) Hermosilla, L.; Calle, P.; García de la Vega, J. M.; Sieiro, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1114.
- (21) Hermosilla, L.; Calle, P.; García de la Vega, J. M.; Sieiro, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7626.
- (22) Moro, G. *Chem. Phys.* **1987**, *118*, 181.
- (23) Barone, V.; Polimeno, A.; Zerbetto, M. *J. Comput. Chem.* . submitted.

JP804675Q

